Ueber die direkte Umwandlung von Nitrilen in Säureester.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

H. Szydlowsky
aus Moskau.

Tag der Promotion: 12. Dezember 1916.

Berlin 1916.
Buchdruckerei Arthur Scholem, Berlin SW 19,
Beuthstraße 6.

Referenten:

Prof. Dr. Emil Fischer.

Prof. Dr. S. Gabriel.

Meinen lieben Eltern.

Theoretischer Teil.

Bekanntlich können Säureester auf die verschiedenste Weise dargestellt werden. Die gebräuchlichste Methode besteht darin, daß man in Gegenwart einer Mineralsäure auf organische Säuren Alkohol einwirken läßt. Dabei wendet man bekanntlich einen Ueberschuß von Alkohol an, um die Umkehrbarkeit der Reaktion möglichst zu verhindern. Die hierbei verwendete Mineralsäure (besonders Schwefelsäure) bindet das bei der Reaktion sich bildende Wasser. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad R.COOH + R'.OH \rightleftarrows R.COOR' + H_2O,$$

wobei unter R und R' die verschiedensten einwertigen organischen Radikale zu verstehen sind.

Auch ist es möglich, Säureester darzustellen, wenn man Salze, namentlich Silbersalze der Fettsäuren, mit Alkylhalogenen in Reaktion bringt. Besonders wendet man diese Darstellungsmethode in den Fällen an, wo die Salze der Fettsäuren zugänglicher als die Säuren selbst sind. Den Vorgang veranschaulicht die Gleichung:

$$\text{II.}\quad R.COOAg + R'.Hal = R.COOR' + Ag.Hal,$$

wo R ein einwertiges organisches Radikal, R' Alkyl und Hal Halogen bedeutet.

Eine neuerdings angewandte Modifikation[1]) dieser Darstellungsweise ist folgende: man bringt in der Kälte Alkalisalze der Fettsäuren mit Alkylsulfat in Reaktion:

$$R.COOMe + \begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\!\!>\!SO_4 = R.COOR' + \begin{matrix} Me \\ R' \end{matrix}\!\!>\!SO_4$$

In dieser Gleichung ist unter Me ein Alkalimetall zu verstehen.

Eine dritte Darstellungsmethode ist die aus Säurechloriden und Alkohol nach der Gleichung:

$$\text{III.}\quad R.CO.Cl + R'.OH = R.COOR' + HCl$$

---

[1]) Ber. 37, 3658.

Diese Reaktion ist besonders wichtig, weil sie uns gestattet, leicht und rasch festzustellen, ob in einer unbekannten Verbindung eine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden ist, resp. ob in einer unbekannten organischen Verbindung der Sauerstoff alkoholisch oder phenolartig gebunden ist. Auch können mit Hilfe dieser Reaktion Alkohole oder Phenole aus Lösungen und Gemischen abgeschieden werden.

Als vierte Esterdarstellungsmethode möge die Bildung von Ester bei Einwirkung von Säureanhydriden auf Alkohole erwähnt sein. Der chemische Vorgang erfolgt dabei nach der Gleichung:

$$\text{IV.} \quad \begin{matrix} \text{R.CO} \\ \text{R.CO} \end{matrix} \!\!>\!\text{O} + \text{R}'.\text{OH} = \text{R.COOR}' + \text{R.COOH}$$

Nebenbei bemerkt, bildet sich bei dieser Reaktion mit einem Molekül Ester gleichzeitig ein Molekül Fettsäure.

Bei all diesen Darstellungsmethoden sind als Ausgangsmaterialien die Säure selbst, ihre Salze, Chloride oder Anhydride notwendig. Zur Synthese von Säuren werden vielfach aber zunächst die Nitrile dargestellt, diese dann zu den Säuren verseift, ein Weg, der unter Umständen, wegen möglicher Schädigung der Säure durch die verseifenden Agentien nachteilig, jedenfalls aber umständlich ist. Wünscht man Ester als Endprodukt, so muß es willkommen sein, diese ohne Umweg direkt aus den Nitrilen darzustellen. Einen Weg hierzu bietet die Methode von Pinner (Ber. 10, 1889; 11, 4; 11, 764; 11, 1475; 11, 1825; 16, 352, 924, 1643, 1655, 1659; 23, 2917, 2942; 28, 473) über die Imidoäther („Imidoäther und ihre Derivate von A. Pinner. Berlin. 1892).

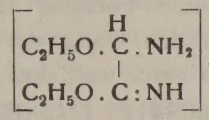
In seinen Arbeiten hat Pinner eine große Anzahl von Imidoäthern dargestellt und die Chemie derselben ausführlich behandelt. Er stellt die Imidoäther dar, indem er auf äquimolekulare Mengen von Nitril und Alkohol etwas mehr als 1 Mol. Salzsäuregas einwirken läßt. Dabei bilden sich zunächst die salzsauren Imidoäther nach der Gleichung:

$$\text{R.CN} + \text{R}'.\text{OH} + \text{HCl} = \text{R.C}\begin{matrix} \diagup \text{OR}' \\ \diagdown \text{NH.HCl} \end{matrix}$$

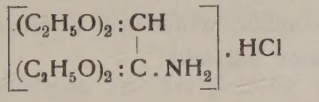
Pinner hat diese Reaktion auf aliphatische und aromatische Nitrile angewandt und hierbei die Erfahrung gemacht, daß von den aliphatischen Nitrilen die Alkylcyanide und auch die α-Oxynitrile der Reaktion zugänglich sind. Eine Ausnahme machten

nach seinen Angaben die Säurecyanide, weil in letzteren der basische Charakter der Imidogruppe zu sehr durch die benachbarte Carbonylgruppe geschwächt sei.

Ferner hat Nef[2]) nachgewiesen, daß vorstehende Reaktion auch nicht auf die Blausäure, als das Nitril der Ameisensäure, anwendbar ist. Während Pinner dabei die Bildung von salzsaurem Formimidoäther annimmt, entsteht nach Nef beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Blausäure und Aethylalkohol kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von salzsaurem Imidoformylcyaniddialkoholat



salzsaurem diäthoxyorthoamidoglyoxylsaurem Aethyl



und anderen Salzen.

Nach den Angaben von Pinner konnten von den aromatischen Nitrilen diejenigen nicht in die salzsauren Imidoäther übergeführt werden, in denen die Cyangruppe in Orthostellung zu einem Kohlenstoffatom mit einer Seitenkette stand. Dagegen liefert ein Nitril mit der Cyangruppe in Parastellung zu einem Kohlenstoffatom mit einer Seitenkette, z. B. das p-Cyantoluol, einen salzsauren Imidoäther. Außerdem konnte Pinner weder vom o-Nitro-p-cyantoluol wegen der stark sauren Natur desselben noch vom o-Amido-p-cyantoluol den entsprechenden salzsauren Imidoäther darstellen.

Auch haben Steinkopf und Malinowski[3]) konstatiert, daß weder vom Trichloracetonitril noch vom Nitroacetonitril wegen des negativen Charakters der Nitrile sich der entsprechende salzsaure Imidoäther darstellen läßt. Ihre Ansicht fanden sie durch Versuche bestätigt. Was zunächst die halogensubstituierten Nitrile anbetrifft, so beeinträchtigt ein Halogen in α-Stellung im Nitril nicht den erwarteten Gang der Reaktion. Je mehr Halogenatome in das Molekül des Nitrils eintreten, desto geringer

---

[2]) Ann. 287, 330.
[3]) Ber. 44 (3), 2898.

wird die Aussicht, den salzsauren Imidoäther zu erhalten. Was den Einfluß der Nitrogruppe auf den Gang der Reaktion anbelangt, so war auch hier eine gewisse Gesetzmäßigkeit zu beobachten. Nach Steinkopf und Malinowski konnte aus einem Nitril mit einer primären Nitrogruppe, z. B. aus dem Nitroacetonitril, nicht der salzsaure Imidoäther dargestellt werden, wohl aber aus dem α-Nitroisobuttersäurenitril, d. h. aus einem Nitril mit einer tertiären Nitrogruppe. Je nachdem also, ob das Nitril die Nitrogruppe primär oder tertiär gebunden enthält, läßt sich der Imidoäther gar nicht oder leicht erhalten. Nach den Untersuchungen der obenerwähnten Forscher ist der negative Einfluß einer Nitrogruppe auf den Gang der Reaktion numerisch dem negativen Einfluß von zwei und drei Chloratomen gleich.

Nach Beobachtungen von Stieglitz (Ber. 33, 807 ff., 1517 ff.; 38 (2), 2243) läßt sich die Pinnersche Reaktion auch auf Cyanamide anwenden, wobei die interessante Klasse der Iminocarbaminsäureester entsteht:

$$H_2N.CN + R'.OH + HCl = H_2N.C\begin{matrix}\diagup OR' \\ \diagdown NH.HCl\end{matrix}$$

Auch substituierte Cyanamide, z. B. das Phenylcyanamid, und die Alkylphenylcyanamide sind derselben Reaktion zugänglich. Dabei zeigte es sich, daß die Phenylcyanamide leichter in die salzsauren Imidoäther übergeführt werden können als die Alkylphenylcyanamide. Daher hat Stieglitz zur Darstellung der den Alkylphenylcyanamiden entsprechenden Imidoäther einen anderen Weg eingeschlagen. Er behandelte nämlich die Alkylphenylcyanamide mit Natriumalkoholat und gelangte auf diese Weise sofort zu den freien Imidoäthern.

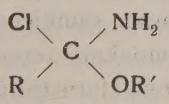
Nur waren die Mengenverhältnisse, die Stieglitz zur Darstellung der salzsauren Iminocarbaminsäureester anwandte, andere als die von Pinner verwendeten. Während letzterer den Alkohol und die Salzsäure in äquimolekularen Mengen in Reaktion brachte, ließ Stieglitz, z. B. bei der Darstellung des salzsauren Methylisoharnstoffs aus Cyanamid, auf ein Mol. des letzteren 2½ Mol. Chlorwasserstoff und einen Ueberschuß von Methylalkohol (25 Mol.) während 7—14 Tagen aufeinander einwirken. Wie Stieglitz selber angibt, läßt sich die Reaktionsdauer wesentlich verkürzen (bis zu zwei Tagen), wenn man das Mengen-

verhältnis 1 Mol. Cyanamid + 25 Mol. Methylalkohol + 1,08 Mol. HCl benutzt. Nach Pinner ist es bei der Darstellung der salzsauren Imidoäther anzuraten, nur etwas mehr wie 1 Mol. Salzsäure und ein wenig mehr als berechnet Alkohol anzuwenden.

Bei der Darstellung der Homologen der Isoharnstoffe machte sich nach Stieglitz die Schwierigkeit der Entfernung der höheren im Ueberschuß angewandten Alkohole geltend. Es mußte also die Reaktion so modifiziert werden, daß nur wenig mehr als die berechnete Menge des betreffenden Alkohols zur Anwendung gelangte. Nach seinen Angaben lasse sich das erreichen, wenn man die Salzsäure möglichst auch in der berechneten Menge anwende. Stieglitz brachte die Salzsäure aber nicht als solche, sondern in statu nascendi in Reaktion, so wandte er z. B. bei der Darstellung des salzsauren Propylisoharnstoffs auf 1 Mol. Cyanamid und 1 Mol. Cyanamiddihydrochlorat 2 Mol. Propylalkohol an.

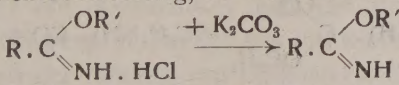
Die Pinnersche Methode zur Darstellung der salzsauren Imidoäther ist somit ziemlich allgemein auf Nitrile der verschiedensten Art mit Ausnahme der obenerwähnten anwendbar.

Was die Struktur der salzsauren Imidoäther anbelangt, so nimmt Pinner das Halogen am Stickstoff gebunden an, während Stieglitz der Ansicht ist, daß das Halogen mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist, daß also den salzsauren Imidoäthern die Struktur



zukommt.

Behandelt man nach Pinner die salzsauren Imidoäther mit 33 % iger Kaliumcarbonatlösung, so werden die freien Imidoäther

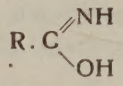


erhalten. Die Imidoäther sind demnach Säureester, in denen in der Karboxylgruppe der zweiwertige Sauerstoff durch die zweiwertige Imidogruppe ersetzt ist.

Während Pinner die relative Beständigkeit der freien Imidoäther gegenüber Wasser hervorhebt, ist es Eschweiler[4]) ge-

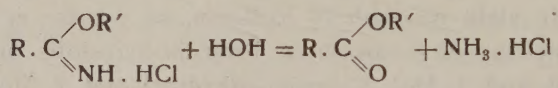
[4]) D. R.-P. 97558.

lungen, durch Behandlung der Imidoäther mit Wasser die sogenannten Imidohydrine, Körper von der Zusammensetzung

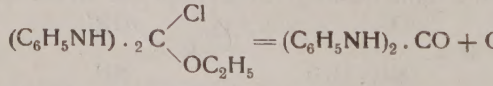


zu isolieren. In ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich die Iminohydrine von den ihnen isomeren Säureamiden durch ihre Fähigkeit, mit Säuren beständige Salze zu bilden.

Von den Umsetzungen der salzsauren Imidoäther mit anderen Körpern ist zunächst diejenige mit Wasser zu erwähnen. Nach Pinner gehen dabei alle salzsauren Imidoäther in die gewöhnlichen Säureester über, wobei zugleich Chlorammonium entsteht. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



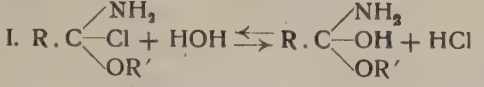
Nach diesem Verfahren kann man in der Tat einfachere Säureester in bequemer Weise und mit guter Ausbeute erhalten. Ich habe mich davon durch Umwandlung des Acetonitrils in Essigsäureaethylester überzeugt. Ich stellte zunächst nach Vorschrift den salzsauren Imidoäther dar und zersetzte diesen mit 1 Mol. Wasser, wobei ich 41,84 % der Theorie an Essigsäureäthylester isolieren konnte. Nach den Angaben von Stieglitz geben auch die freien Imidoäther mit wässeriger verdünnter Säure schon in der Kälte Säure-Ester und Salmiak. Während nun Pinner behauptet, daß durch Wasser sämtliche salzsauren Imidoäther in Säureester und Chlorammonium zersetzt werden, zeigten nach Stieglitz[5]) die salzsauren Harnstoffäther nicht diese Reaktion, sondern zerfielen bei der gleichen Behandlung in Alkylhalogen und Amid, z. B.



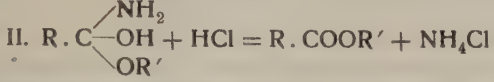
Nach Stieglitz ist die Ursache dieses verschiedenen chemischen Verhaltens der salzsauren Imidoäther gegenüber Wasser in der verschiedenen hydrolytischen Wirkung des Wassers auf die Chloride zu suchen. Je schwächer der basische Charakter des Imidoäthers sei, umso leichter könnte auch sein salzsaures Salz durch

[5]) Am. Chem. J. 21, 105.

Wasser hydrolysiert werden, wobei nach Stieglitz folgende Vorgänge stattfänden:

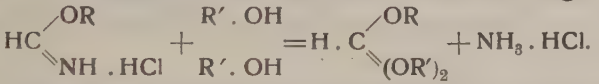


und



Als Endprodukte entstehen also Säureester und Chlorammonium. Da nun die Harnstoffäther stärkere Basen als die gewöhnlichen Imidoäther seien, so müßten auch ihre salzsauren Salze gegenüber Wasser beständiger sein, eine Annahme, die durch den Versuch bestätigt wurde.

An die Umsetzung der salzsauren Imidoäther mit Wasser schließt sich die mit Alkoholen an. Nach Pinner werden dabei mit Ausnahme der salzsauren Formimidoäther alle salzsauren Imidoäther in Säureester und Salmiak zerlegt. Bei der Reaktion von salzsauren Formimidoäthern mit Alkoholen entstehen dagegen die erwarteten Orthoameisensäureester nach der Gleichung:



Nach den Angaben von Pinner bildet sich der erwähnte Orthoester nur dann ohne Schwierigkeit, wenn das Ausgangsmaterial frei von Salzsäure ist, sonst entsteht der gewöhnliche Ameisensäureester. Die Reaktion der salzsauren Formimidoäther mit Alkoholen ist bemerkenswert, weil sie uns einen Weg anzeigt, wie man durch Behandlung derselben mit verschiedenen Alkoholen zu sogenannten gemischten Orthoestern, d. h. Orthoestern mit verschiedenen Alkoholresten, gelangen kann. Nach Pinner biete die Isolierung solcher Orthoester gewisse Schwierigkeiten, denn es fänden Umsetzungen der Alkyle untereinander statt. Dabei hat Pinner die Beobachtung gemacht, daß ein Alkyl mit höherem Molekulargewicht ein solches mit niederem zu ersetzen sucht. Auf Grund der Bildung von Orthoameisensäureestern kann man den Schluß ziehen, daß auch bei den Homologen der salzsauren Formimidoäther, also bei den Acetimido-, Propionimidoäthern usw., bei der Umsetzung derselben mit Alkohol höchst wahrscheinlich intermediär der entsprechende Orthoester sich bildet, welcher unter Abspaltung von 1 Mol. Aether in den gewöhnlichen Ester übergeht.

Eine anscheinend noch einfachere Methode zur Ueberführung von Nitrilen in Säureester haben schon vor Pinner Beckurts und Otto[6]) in einer kurzen Notiz angegeben. Nach ihren Angaben sollen sich sehr leicht Säureester bilden, wenn man ein Nitril, Alkohol und Salzsäuregas oder noch besser Schwefelsäure aufeinander einwirken läßt. Sie hätten aus Aceto-, Propio- und Benzonitril die entsprechenden Säureester erhalten. Nähere Angaben über Mengenverhältnisse, Temperatur etc. hatten sie sich für später vorbehalten, um sie an einer anderen Stelle zu veröffentlichen. Diese näheren Angaben sind aber niemals erschienen. Herr Geheimrat Beckurts in Braunschweig hatte die Liebenswürdigkeit, dies Herrn Prof. L. Spiegel auf eine diesbezügliche Anfrage am 24. November 1909 zu bestätigen und u. a. hinzuzufügen: „Aus Aceto-, Propionitril usw. lassen sich Ester leicht gewinnen durch Erwärmen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (konz.) und dem doppelten Volumen Weingeist. Doch bemerke ich, daß später in meinem Laboratorium Nitrile (namentlich solche komplizierterer Zusammensetzung) dargestellt und untersucht sind, deren Ueberführung in Ester auf diesem Wege nicht möglich war."

Auf den ersten Blick hat die Methode von Beckurts und Otto gegenüber der Pinnerschen den Vorteil, daß man den salzsauren Imidoäther nicht zu isolieren braucht, sondern direkt von den Nitrilen zu den entsprechenden Säureestern gelangen kann, mit anderen Worten, daß zwei Operationen in einer vereinigt werden. Der zweite Vorteil besteht darin, daß das lästige Arbeiten mit gasförmiger Salzsäure vermieden und die viel bequemer zu handhabende Schwefelsäure angewandt wird. Es schien daher lohnend, die besten Bedingungen für die Reaktion und die Grenzen ihrer Anwendbarkeit zu ermitteln. Mit dieser Aufgabe wurde ich von Herrn Prof. L. Spiegel betraut.

Zunächst galt es an einem möglichst einfachen, von Beckurts und Otto schon als geeignet befundenen Beispiel die besten Bedingungen in bezug auf Mengenverhältnisse, Erhitzungsdauer, Temperatur, Erhitzungsmethode etc. zur Darstellung der Ester zu ermitteln. Aus diesem Grunde wurde eine ganze Reihe von Versuchen mit Acetonitril ausgeführt. Zunächst

---

[6]) Ber. 9, 1590.

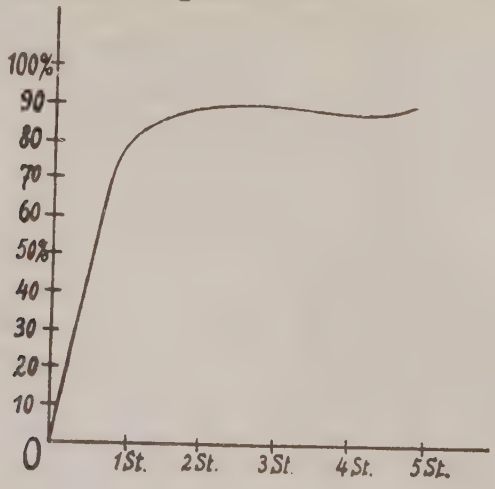
interessierte es mich festzustellen, bei welchen Mengenverhältnissen von Nitril, Alkohol und Schwefelsäure sich die größte Ausbeute an Ester erzielen lassen würde. Diese Mengenverhältnisse wurden daher bei sonst gleichen Bedingungen variiert. Ich lasse hier eine Tabelle der Versuche mit den Ergebnissen folgen.

Mengenverhältnisse von Nitril + Alkohol + Säure bei wasserfreiem Alkohol	Erhitzungsdauer, Temperatur, Erhitzungsmethode	Ausbeute an destill. Ester
I. 1 Mol. Nitril + 3 Mol. Alk. + $^1/_2$ Mol. Schwefelsäure	$10^1/_4$ Std., Wasserbadtemperatur, Rückflußkühlung	—,—
II. 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alk. + 1 Mol. Schwefelsäure	dto.	3,03 g
III. 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alk. + 2 Mol. Schwefelsäure	dto.	—,—
IV. 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alk. + 1 Mol. Schwefelsäure	dto.	—,—
Bei Anwendung von 99,8 %igem Alkohol: V. 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alk. + 1 Mol. Schwefelsäure	dto.	0,78 g

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß ich die größte Ausbeute an Ester beim Mengenverhältnisse 1 Mol. Acetonitril + 2 Mol. wasserfreien Alkohols + 1 Mol. H_2SO_4 bekommen habe. Merkwürdigerweise habe ich beim Versuch IV, also bei Anwendung von einem Ueberschuß an Alkohol, Ester nur in Spuren erhalten, eine Tatsache, die eigentlich dem Massenwirkungsgesetze bei der Esterdarstellung widerspricht, denn bei der gewöhnlichen Darstellung von Ester aus Alkohol und Säure wird bekanntlich ein großer Ueberschuß an Alkohol angewandt, um eine möglichst gute Ausbeute zu erzielen. Der Grund für diese auffallende Erscheinung bei dem erwähnten Versuch liegt in der größeren Löslichkeit des Essigesters in Wasser, denn bei späteren Versuchen mit höheren Nitrilen gelang es mir beim Mengenverhältnisse 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4 bedeutend größere Ausbeuten zu erzielen als beim Mengenverhältnisse 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4. Auch versuchte ich durch Einleiten von Salzsäuregas in ein siedendes Gemisch von 1 Mol. Acetonitril + 1 Mol. Alkohol den zugehörigen Ester dar-

zustellen. Während Pinner bei solchem Verfahren das Gemisch kühlte und dabei den salzsauren Imidoäther isolierte, gelang es mir nicht durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Alkohol-Acetonitril-Gemisch zum Ester zu gelangen, obwohl während der Operation sich Chlorammonium abgeschieden hatte, was auf Umsetzungen hindeutete.

Die nächste Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, bestand darin, festzustellen, bei welcher Erhitzungsdauer ich die größte Ausbeute bekommen würde. Zu diesem Zwecke habe ich bei einer Reihe von Versuchen bei gleichen Mengenverhältnissen, gleicher Temperatur und Erhitzungsmethode die Erhitzungsdauer variiert. Die Versuche habe ich mit Buttersäurenitril ausgeführt. Das Mengenverhältnis war 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4, die Substanzen wurden 1 resp. 2, 3, 4 und 5 Stunden im Glycerinbade auf 132°—133° erhitzt. Die „relative" Ausbeute an reinem Ester, d. h. der Prozentgehalt des Ester-Nitril-Gemisches an Ester, wurde ohne Isolierung des Esters mit Hilfe der maßanalytischen Methode, die ich nachher beschreibe, ermittelt. Die Ester wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt. Dabei betrug die „relative" Ausbeute an reinem Ester beim 1-Stunden- 80,41 %, beim 2-Stunden- 89,57 %, beim 3-Stunden- 91,01 %, beim 4-Stunden- 89,79 %, beim 5-Stunden-Versuch 94,30 %. Man kann nun die relative Prozentzahl an reinem Ester als Funktion der Stundenzahl in einem Koordinatensystem auftragen und erhält hierbei folgende Kurve:



Zunächst steigt die Kurve steil an, bleibt dann eine Zeitlang fast horizontal, um dann wiederum etwas anzusteigen. Bei der Erhitzungsdauer von einer Stunde bekommt man also sofort bis 80,41 % reinen Esters, bei weiterem Erhitzen auf 2 resp. 3,4 Stunden bleibt die Ausbeute nahezu konstant, um beim Erhitzen auf 5 Stunden noch um ca. 3 % zu steigen. Bemerkenswert ist bei diesen Versuchen die Ausbeute an Ester bis zu 80 % beim 1-Stunden-Versuch. Wie aus den Resultaten der Zeitversuche hervorgeht, steigt mit der Erhitzungsdauer auch die „relative" Ausbeute an reinem Ester. Bei späteren Versuchen mit anderen Estern zeigte sich indessen, daß durchaus nicht in allen Fällen das Ergebnis von der Zeitdauer so relativ unabhängig ist, daß vielmehr in gewissen Fällen die Dauer erheblich verlängert werden muß.

Bei der Darstellung der Säureester habe ich drei Erhitzungsmethoden angewandt:

1. Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung.
2. 5-stündiges Erhitzen im Glyzerinbade bei ca. 135° unter Rückflußkühlung.
3. Längeres Erhitzen im Bombenrohr bei ca. 130°.

Von diesen Methoden scheint die letzte die relativ beste zu sein, denn mit deren Hilfe habe ich durchweg gute Ausbeuten an Ester erhalten, allerdings muß ich hinzufügen, daß das Mengenverhältnis dabei meist 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol +1 Mol. H_2SO_4 war. So habe ich u. a. bei Anwendung des obigen Mengenverhältnisses beim Benzonitril 95,02 %, beim Zimmtsäurenitril 100,00 %, beim p-Nitrobenzonitril 91,35 % der Theorie erhalten. Mit dieser Erhitzungsmethode habe ich auch bei Anwendung des Mengenverhältnisses 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4 gute Ausbeuten erzielt, betrug doch beispielsweise bei einem Versuche mit Acetonitril die Ausbeute 90,81 % der Theorie.

Was die zweite Erhitzungsmethode anbelangt, so habe ich mit derselben keine so günstigen Resultate erhalten. Bei Versuchen mit Butyro- und Benzonitril im Glyzerinbade habe ich unter Anwendung des Mengenverhältnisses 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4 im ersteren Falle 64,16 %, im letzteren 76,93 % der Theorie bekommen.

Was endlich das Erhitzen auf dem Wasserbade anbetrifft, so habe ich diese Methode bei Versuchen mit Acetonitril und

Cyanacetylharnstoff angewandt. Dabei habe ich bei Versuchen mit Acetonitril keine guten Ausbeuten (14,13 % der Theorie) erhalten, doch mag hierbei auch die erhebliche Löslichkeit des Essigesters in Wasser sowie dessen Flüchtigkeit eine gewisse Rolle gespielt haben.

Ich muß allerdings bemerken, daß das Erhitzen im Bombenrohr nicht immer zum Ziele führt, so habe ich z. B. bei einem Verseifungsversuche mit Malonitril nicht den erwarteten Malonsäureäthylester, sondern lediglich den gewöhnlichen Diäthyläther bekommen.

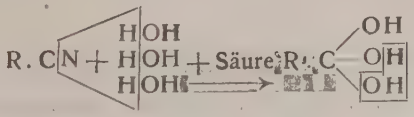
Faßt man die verschiedenen Versuchsbedingungen bei dieser Esterdarstellungsmethode zusammen, so scheinen nach meinen Resultaten die besten Bedingungen in bezug auf Mengenverhältnisse, Erhitzungsdauer, Erhitzungsmethode die folgenden zu sein:

1. Mengenverhältnisse: 1 Mol. Nitril + ca. 10 Mol. C_2H_5OH + 1 Mol. H_2SO_4 (resp. 1 Mol. Nitril + 2 Mol. C_2H_5OH + 1 Mol. H_2SO_4).
2. Erhitzungsdauer: möglichst lange (mindestens 5 Stunden).
3. Erhitzungsmethode: im Bombenrohr (resp. im Glyzerinbade).

Was die Reinigungsmethoden bei dieser Esterdarstellung anbelangt, so gilt es dabei zunächst, aus dem Rohester den etwa im Ueberschuß angewandten Alkohol und geringe Mengen unveränderter Schwefelsäure zu entfernen. Beim Essigsäureäthylester, der aus Acetonitril dargestellt wird, kann der Alkohol durch Schütteln mit einer Chlorcalciumlösung, die Schwefelsäure durch Schütteln mit einer Sodalösung entfernt werden. Bei diesem Versuche kann der Alkohol nicht durch Destillation beseitigt werden, da die Siedepunkte beider Körper zu nahe beieinander liegen (78° und 77°). Um den Ester vom Alkohol und der Schwefelsäure zu trennen, kann man bei den höher siedenden Estern (Propion-, Butter-, Isobuttersäure-Aethylester) mit Erfolg die fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem Druck (bei den niedriger siedenden mit Fraktionieraufsätzen nach Linnemann) anwenden, da die Siedepunkte schon weiter auseinander liegen, so z. B. beträgt beim Propionsäureäthylester und Alkohol die Differenz der Siedepunkte 100°—78°=22°. Bei den anderen eben erwähnten Estern ist die Differenz der Siedepunkte noch größer.

Bei den hochsiedenden Estern (Malonsäurediäthyl-, Benzoesäure-, o-Toluylsäure-, Mandelsäure-, Zimmtsäure-, Cyanessigsäure-Aethylester), deren Siedepunkte bei 200° und darüber liegen, kann der überschüssige Alkohol leicht durch Abdestillieren bei gewöhnlichem Druck entfernt werden, da die Siedepunkte weit auseinander liegen. Sehr leicht kann auch die Schwefelsäure bei Estern dieser Art weggebracht werden. Zu diesem Zwecke nimmt man die durch Wasser abgeschiedenen Ester mit Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung so lange mit Wasser, bis eine Probe des Waschwassers keine Reaktion mehr auf Schwefelsäure gibt. Bei festen Estern (p-Nitrobenzoesäureäthylester) kann der überschüssige Alkohol ebenfalls durch Destillation bei gewöhnlichem Druck weggeschafft werden, während die Entfernung der Schwefelsäure durch Waschen des Rohesters mit Wasser geschieht. Schwierigkeiten bietet nur vielfach die Trennung des gebildeten Esters von etwa unverändertem Nitril. Die meist nahe beieinander liegenden Siedepunkte lassen eine Trennung durch fraktionierte Destillation fast aussichtslos erscheinen. Soweit die Ester nicht durch Kristallisation gereinigt werden können, muß deshalb zur Bestimmung der Ausbeute der Gehalt des nach Möglichkeit gereinigten Endproduktes an Nitril bestimmt werden. Dies kann natürlich durch eine Stickstoffbestimmung geschehen. Einfacher ist die maßanalytische Verseifungsmethode. (Weiteres hierzu siehe im praktischen Teil.)

Was die chemischen Vorgänge bei dieser Esterdarstellung anbetrifft, so verläuft hierbei die Reaktion ganz analog wie bei der Bildung der Fettsäuren aus den Nitrilen mit Hilfe von Schwefelsäure. Diese letztere, von Frankland und Kolbe[7]) entdeckte, „Verseifung der Nitrile“ genannte Reaktion, vollzieht sich nach dem Schema:

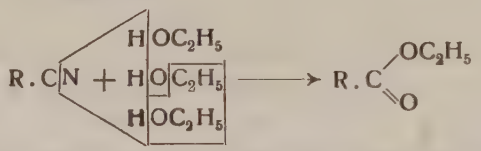


Gewöhnlich wird diese Reaktion in den Lehrbüchern durch folgende Gleichung, welche auch Frankland und Kolbe[7]) angegeben haben, ausgedrückt:

$$R.CN + 2H_2O = R.COOH + NH_3$$

[7]) Ann. 65, 288.

Es entsteht also hierbei neben der Carbonsäure mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen, wie es das Nitril besitzt, auch Ammoniak resp. Ammoniumsulfat. Man nimmt also an, daß das Stickstoffatom des Nitrils mit drei Atomen Wasserstoff, die vom Wasser stammen, als ein Mol. Ammoniak austritt, während das zweiwertige Sauerstoffatom und die restierende Hydroxylgruppe die freien Valenzen des Restes (R . C ⋮) absättigen. Ganz analog kann man sich den Verlauf der Bildung der Aethylester aus den entsprechenden Nitrilen und Aethylalkohol mit Hilfe von Schwefelsäure vorstellen. Der Vorgang, der sich hierbei abspielt, ist folgender



Wie bei der gewöhnlichen „Verseifung" der Nitrile die Orthosäure, kann man hier den Orthosäureester als Zwischenprodukt annehmen, das unter Abspaltung von 1 Mol. Aethyläther in den gewöhnlichen Ester übergeht.

Nach obiger Reaktion habe ich sowohl aus aliphatischen wie aromatischen Nitrilen die entsprechenden Aethylester erhalten. Von aliphatischen Nitrilen habe ich als Ausgangsmaterial das Aceto-, Propio-, Butyro-, Isobutyro- und Malonitril, von aromatischen das Benzo-, o-Tolu-, Mandelsäure-, Zimmtsäure- und p-Nitrobenzonitril angewandt. Auch habe ich obige Reaktion mit Harnstoffderivaten durchzuführen versucht, doch sind dabei meine Versuche fehlgeschlagen. Es war nämlich Spaltung des Moleküls eingetreten. Die Versuche mit Harnstoffderivaten und den einen Versuch mit o-Tolunitril, wo ich als Zwischenprodukt das o-Toluylsäureamid erhielt, werde ich nachher ausführlich beschreiben.

Im folgenden seien die Darstellungen der einzelnen Ester, mit denen ich mich befaßt habe, kurz zusammengestellt.

Essigester wird gewöhnlich dargestellt, indem man auf eine organische Säure in Gegenwart einer Mineralsäure einen Ueberschuß an Alkohol einwirken läßt. Diese Mineralsäure ist gasförmige Salzsäure oder konzentrierte Schwefelsäure. Was die Ausführung der Reaktion anbelangt, so kann dieselbe mannigfach

variiert werden. Gewöhnlich läßt man ein Gemisch von Alkohol und Eisessig zu einer erhitzten Mischung von Alkohol und Schwefelsäure zufließen. Man wendet also bei diesem Versuch die organische Säure als solche an. Markownikow[8]) hat diese Reaktion modifiziert, indem er eine Mischung von Eisessig und Alkohol allmählich zu einer bestimmten Menge Schwefelsäure zufließen ließ. Auf diese Weise gelang es ihm, mit 10 g Schwefelsäure 232 g rohen Essigester zu erhalten. Eine andere Modifikation der letzteren Esterdarstellungsmethode besteht darin, daß man nicht die organische Säure als solche, sondern das Natriumsalz derselben in Reaktion bringt. Man läßt also auf ein Gemenge von konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol allmählich entwässertes Natriumacetat einwirken. Die organische Säure wird hier in statu nascendi angewandt. Auch nach der Methode von Pinner über den salzsauren Imidoäther habe ich den Essigsäureäthylester in einer Ausbeute von 41,84 % der Theorie erhalten. Die direkte Darstellung von Essigester aus dem Nitril ist mir ebenfalls gelungen. Ich ließ dabei auf 1 Mol. Aceto-Nitril 2 Mol. Aethylalkohol und 1 Mol. Schwefelsäure einwirken. Die Erhitzungsdauer betrug ca. 88 Stunden bei ca. 125° im Bombenrohr. Die absolute Ausbeute an reinem Ester war 90,81 % der Theorie.

Was die Darstellungsmethoden von propionsaurem Aethylester anbetrifft, so seien hier zunächst diejenigen von Linnemann[9]) erwähnt. Er hat den Ester auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. In einem Falle ließ er auf ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure Propionsäure als solche einwirken. Das scheint auch die gebräuchlichste Darstellungsmethode zu sein. Eine Modifikation der letzten Darstellungsweise haben Limprichf und v. Uslar[10]) angegeben. Dieselben erwähnen die Darstellung des Esters durch Destillation von propionsaurem Natrium mit Alkohol und Schwefelsäure. Pierre und Puchot[11]) haben bei der Darstellung dieses Esters anstatt des Natriumsalzes das propionsaure Kalium angewandt. Linnemann[12]) hat, wie erwähnt, auch noch eine andere Darstellungsmethode angegeben. Er brachte

[8]) Ber. 6, 1177.
[9]) Ann. 160, 219.
[10]) Ann. 94, 322.
[11]) Ann. 163, 291.
[12]) Ann. 160, 209.

Silberpropionat mit Jodäthyl in Reaktion. Die Ausbeute war 91 % der Theorie. Ich habe nun den Propionsäureäthylester aus dem Propionitril darzustellen versucht. Das Mengenverhältnis war: 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4. Die Stoffe wurden unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Ausbeute an reinem Ester betrug dabei nur 36,95 % der Theorie. Es ist mir also auch beim Propionitril gelungen, vom Nitril direkt zum Ester zu gelangen und nach den späteren Erfahrungen mit anderen Nitrilen würde bei dem Verfahren nach Methode 3 wohl auch hier und in den folgenden Fällen eine annähernd quantitative Ausbeute zu erzielen sein.

Als erste Darstellungsweise des n-Buttersäureäthylesters möchte ich die von Frankland und Duppa[13]) über den Natriumacetessigester erwähnen. Eine andere Darstellungsmethode hat Linnemann[14]) angegeben. Er läßt Jodäthyl auf n-buttersaures Silber einwirken, wobei analog wie beim Propionsäureäthylester der entsprechende n-Buttersäureäthylester entsteht. Die Ausbeute an reinem Ester betrug nach Linnemann 43 % der Theorie. Linnemann[15]) hat diesen Ester auch nach der Vorschrift von Pelouze dargestellt. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Buttersäure und Alkohol auf Schwefelsäure. Die beiden von Linnemann angegebenen Darstellungsweisen sind den beim Propionsäureäthylester erwähnten vollkommen analog. Bei meinen zwei Verseifungsversuchen mit n-Butyronitril (außer den Zeitversuchen) bin ich ebenfalls zum n-Buttersäureäthylester gelangt. Die Mengenverhältnisse bei beiden Versuchen waren 1 Mol. Nitril + 2 Mol. C_2H_5OH + 1 Mol. H_2SO_4. Bei einem derselben ließ ich die Stoffe über freier Flamme unter Rückflußkühlung aufeinander einwirken, wobei die Ausbeute 39,25 % der Theorie betrug. Beim anderen Versuch mit n-Butyronitril, wo die Einwirkung der Stoffe im Glyzerinbade bei 132°—133° geschah, betrug die Ausbeute an reinem Ester 64,16 % der Theorie.

Was die Darstellungsmethoden des Isobuttersäureäthylesters anbelangt, so kann man denselben erhalten, wenn man auf Isobuttersäure und Aethylalkohol konzentrierte Schwefelsäure ein-

---

[13]) Ann. 135, 221.
[14]) Ann. 160, 210.
[15]) Ann. 160, 229.

wirken läßt. Diese Darstellungsweise ist also der Bildung des Essigesters aus Essigsäure und Alkohol vollkommen analog. Ich habe nun diesen Ester aus dem Isobutyronitril darzustellen versucht. Die Stoffe habe ich im Mengenverhältnisse 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure in Reaktion gebracht. Die Erhitzungsdauer betrug ca. 6 Stunden im Glyzerinbade bei ca. 130° am Rückflußkühler. Die absolute Ausbeute an reinem Ester war 38,25 % der Theorie.

Die Darstellungsweise des Cyanessigsäureäthylesters hat van't Hoff[16]) angegeben. Derselbe ließ Salzsäure auf eine alkoholische Cyanessigsäurelösung einwirken, wobei er auch die Möglichkeit der Bildung von Malonsäurediäthylester zugibt. Was ferner die Darstellung des Malonsäurediäthylesters anbetrifft, so hat Conrad[17]) denselben erhalten, indem er eine alkoholische Suspension von Calciummalonat mit Chlorwasserstoffsäure in Reaktion brachte. Er ließ also die Malonsäure in statu nascendi auf den Alkohol einwirken. Die Ausbeute betrug 70 % der Theorie. Venable und Claisen[18]) benutzten das Kaliumsalz der Cyanessigsäure und ließen hierauf Alkohol und Salzsäure einwirken, benutzten also im wesentlichen die Methode von Beckurts und Otto. Mir ist es dagegen gelungen, direkt aus dem Malonitril ein Gemisch von Cyanessigsäureäthylester und Malonsäurediäthylester darzustellen. Das Mengenverhältnis, das ich dabei anwandte, war 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4. Ich ließ die Ausgangsmaterialien 5 Stunden im Glyzerinbade bei 135° am Rückflußkühler aufeinander einwirken. Der erhaltene Ester stellte ein Gemisch von etwa 75 % Cyanessigsäureester und 25 % Malonsäureester dar. Man kann also durch Regulierung der Erhitzungsdauer vom Malonitril entweder nur zum Cyanessigsäureester oder zu einem Gemisch von letzterem mit Malonester, bei längerer Reaktionsdauer vielleicht auch ausschließlich zum Malonester gelangen.

Ich komme nun zur Beschreibung meiner Verseifungsversuche mit aromatischen Nitrilen. Wohl die gebräuchlichste Methode, um Benzoesäureäthylester darzustellen, besteht darin, daß man auf ein Gemisch von Benzoesäure und Aethylalkohol Schwefelsäure

---

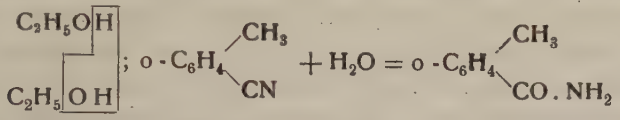
[16]) Ber. 7, 1383.
[17]) Ann. 204, 126.
[18]) Ann. 218, 131.

einwirken läßt. Früher wandte man an Stelle der Schwefelsäure auch gasförmige Salzsäure an. Linnemann[19]) hat den Benzoesäureäthylester erhalten, indem er Jodäthyl mit benzoesaurem Silber in Reaktion brachte, wobei die Ausbeute 74 % der Theorie betrug. Ich habe zwei Verseifungsversuche mit Benzonitril gemacht. Im ersten Falle (Mengenverhältnis: 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4) erhitzte ich die Stoffe ca. 65 Stunden im Bombenrohr bei 130°, im zweiten Falle (Mengenverhältnis: 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4) 5½ Stunden im Glyzerinbade bei 135°—136° am Rückflußkühler. Die Ausbeute an reinem Ester betrug beim ersten Versuche 95,02 %, beim zweiten dagegen 76,93 % der Theorie. Die wesentlich höhere Ausbeute an Ester beim ersten Versuche wird höchstwahrscheinlich durch den angewandten Ueberschuß an Alkohol und durch die längere Zeitdauer bedingt.

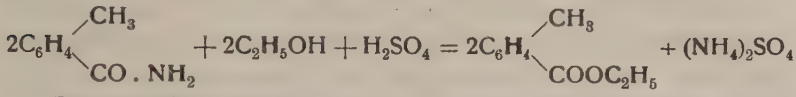
Den o-Toluylsäureäthylester haben schon Ador und Rilliet[20]) dargestellt und beschrieben, ohne die Darstellungsweise anzugeben. Ich habe diesen Ester aus dem entsprechenden Nitril darzustellen versucht. Beim ersten Versuche habe ich beim Mengenverhältnis 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4 die in Reaktion zu bringenden Stoffe 5 Stunden auf 160° bis 170° am Rückflußkühler erhitzt. Bei diesem Versuche habe ich neben o-Toluylsäureamid ein Oel isoliert, das 58,61 % Ester enthielt. Zwecks Ueberführung in den Ester habe ich das Amid nochmals mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, wobei die Mengenverhältnisse 1 Mol. Amid + 10 Mol. Alkohol + ½ Mol. H_2SO_4 waren. Ich ließ die Körper ca. 36½ Stunden im Bombenrohr bei ca. 140° aufeinander einwirken. Die Ausbeute an reinem Ester betrug bei diesem Versuche 75,05 % der Theorie. Beim zweiten Versuche mit o-Tolunitril habe ich, um, ohne das Amid zu isolieren, direkt zum Ester zu gelangen, von vornherein das Mengenverhältnis 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4 angewandt. Die Stoffe wurden ca. 52 Stunden bei ca. 140° erhitzt. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 61,13 % der Theorie. Den Verlauf der Reaktion beim ersten Versuche mit o-Tolunitril kann man sich folgendermaßen erklären: es kann das o-Toluylamid dadurch entstanden sein, daß sich unter dem Einfluß der Schwefel-

[19]) Ann. 160, 207.
[20]) Ber. 12, 2301.

säure aus zwei Molekülen Alkohol ein Molekül Wasser gebildet hatte, welches in bekannter Weise zur Verseifung des Nitrils gedient hatte:



Die weitere Verseifung des Amids zum Ester mußte dann so erfolgen, daß die Amidogruppe mit dem Wasserstoff des Alkohols als Ammoniak heraustritt, das von der Schwefelsäure neutralisiert wird, während der Alkoholrest dann ihre Stelle einnimmt:



Der Mandelsäureäthylester ist von Beyer[21]) über den Imidoäther dargestellt worden. Michael und Jeanprêtre[22]) haben ihn durch Einwirkung von Jodäthyl auf mandelsaures Silber erhalten. Ferner haben Bogojawlensky und Narbutt[23]) den Mandelsäureäthylester direkt aus Mandelsäure und Aethylalkohol dargestellt, wobei sie Kaliumpyrosulfat als Reaktion beschleunigende Substanz anwandten. Die Ausbeute betrug 50 % der Theorie. Ich habe nun den Mandelsäureäthylester aus dem Mandelsäurenitril in bekannter Weise darzustellen versucht, wobei ich das Mengenverhältnis 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4 anwandte. Die Ausgangsmaterialien wurden ca. 112 Stunden im Bombenrohr bei ca. 125° erhitzt. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 84,74 % der Theorie.

Den Zimmtsäureäthylester hat Kopp[24]) auf die gewöhnlichste Art der Esterdarstellung erhalten, nämlich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine alkoholische Lösung von Zimmtsäure. Auch Weger[25]) erhielt den Zimmtsäureäthylester in derselben Weise. Ich habe den Zimmtsäureäthylester aus dem Zimmtsäurenitril dargestellt. Die Mengenverhältnisse der Substanzen waren: 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol + 1Mol. H_2SO_4. Dieselben wurden 47 Stunden im Bombenrohr bei ca. 130° erhitzt. Die Ausbeute an reinem Ester war quantitativ.

---

[21]) J. pr. (2) 31, 389.
[22]) Ber. 25, 1684.
[23]) Ber. 38, 3352.
[24]) Ann. 95, 318.
[25]) Ann. 221, 75.

Den p-Nitrobenzoesäureäthylester haben Wilbrand und Beilstein[26]) dargestellt, indem sie gasförmigen Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung der entsprechenden Säure einwirken ließen. Staedel[27]) hat denselben Ester erhalten, indem er die absolut-alkoholische Lösung der Säure mit Schwefelsäure in Reaktion brachte. Denselben Ester habe ich aus dem p-Nitrobenzonitril dargestellt. Die Ausgangsmaterialien (Mengenverhältnis: 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4) wurden ca. 139½ Stunden im Bombenrohr bei ca. 126° erhitzt. Die Ausbeute an reinem Ester war 91,35 % der Theorie.

Um die Anwendbarkeit der Methode auf Harnstoffderivate zu prüfen, wollte ich zunächst vom Cyandiäthylacetylharnstoff ausgehen. Ich suchte diesen über den Cyandiäthylacetimidoäthylester und Cyandiäthylessigester darzustellen.

Hesse[28]) hat, indem er Malonitril, Natriumäthylat und Jodäthyl bei 60° aufeinander einwirken ließ, den Imidoäther nicht rein erhalten, sondern, wie er angibt, etwa 50 % Imidoäther und 50 % Diäthylmalonitril. Aus diesem Grunde hat er durch zweimaliges Behandeln mit Natriumäthylat versucht, das Gemisch ganz in den Imidoäther überzuführen. Zunächst ließ er auf das Gemisch 6 Stunden Natriumalkoholat einwirken. Nach der Analyse bestand es nun aus 80 % Imidoäther und 20 % Diäthylmalonitril. Das letztere Gemisch behandelte Hesse nochmals 28 Stunden bei Zimmertemperatur mit Natriumalkoholat und erhielt jetzt den Imidoäther in reinem Zustande. Bei der Darstellung von reinem Cyandiäthylessigester aus dem Imidoäther hatte Hesse ebenfalls mit Schwierigkeiten zu kämpfen. Durch Behandeln des Imidoäthers mit Salzsäure erhielt er den Cyandiäthylessigester nicht in reinem Zustande, sondern nach seinen Angaben ebenfalls mit Spuren von Diäthylmalonitril. Erst durch Behandlung dieses unreinen Esters mit Natriumäthylat und Salzsäure gewann er den reinen Cyandiäthylessigester. Er ließ dabei das Ester-Nitril-Gemisch 13 Tage mit Natriumäthylat in Berührung. Ich habe nun beim ersten Versuche den Imidoäther dargestellt, indem ich das Malonitril, Natriumäthylat und Jodäthyl ca. 25 Stunden

---

[26]) Ann. 128, 262.
[27]) Ann. 217, 211.
[28]) Am. Chem. Journ. 18, p. 744 ff.

bei 60° aufeinander einwirken ließ. Den einmal destillierten Imidoäther führte ich direkt in den Cyandiäthylessigester über. Der einmal einfach, das zweite Mal fraktioniert destillierte Ester erwies sich als analysenrein. Auch beim zweiten Versuche mit Malonitril gelang es mir sofort reinen Cyandiäthylessigester zu erhalten. Im Gegensatz zum ersten Versuch ließ ich hier Malonitril, Natriumäthylat und Jodäthyl ca. 25 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken. Der Cyandiäthylessigester wurde außerdem nur einmal destilliert, und zwar sofort fraktioniert. Bei einem dritten Versuche, den ich mit Malonitril gemacht habe, gelang es mir dagegen nicht, sofort reinen Cyandiäthylessigester zu erhalten. Das Malonitril, Natriumäthylat und Jodäthyl reagierten 1½ Stunden bei 60° aufeinander. Der isolierte Cyandiäthylessigester erwies sich nicht als analysenrein, sondern erst nach Behandeln mit Natriumalkoholat und Salzsäure. Der Vorzug der von mir modifizierten Cyandiäthylessigester-Darstellungsmethode gegenüber der Hesseschen scheint mithin darin zu bestehen, daß man durch zeitlich längeres Aufeinanderwirkenlassen von Malonitril, Natriumäthylat und Jodäthyl und durch einmaliges fraktioniertes Destillieren sofort zu reinem Cyandiäthylessigester gelangen kann, wobei man Zeit und mehrere Operationen spart.

Was die Darstellung des Cyandiäthylacetylharnstoffs anbelangt, so haben Conrad und Zart[29]) denselben durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Harnstoff auf den Cyandiäthylessigester dargestellt. Nach ihren Angaben betrug die Ausbeute an Cyandiäthylacetylharnstoff dabei etwa 75% der Theorie. Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion eine kleine Menge Imidodiäthylbarbitursäure. Dieses Nebenprodukt kann nach Conrad und Zart durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entfernt werden. Ich habe nun versucht, nach dieser Vorschrift reinen Cyandiäthylacetylharnstoff darzustellen. Hierbei konnte ich bei einer Reihe von Versuchen im besten Falle vom reinen Harnstoffderivat nur 14% der Theorie erhalten. Daneben habe ich als Nebenprodukt in größerer Menge einen bei 185°—188° schmelzenden Körper (wahrscheinlich Diäthylbarbitursäure) isoliert. Die Entfernung des Nebenproduktes geschah durch Schütteln mit

[29]) Ann. 340, 335.

verdünnter Salzsäure. Auch eine Modifikation des Reinigungsverfahrens in der Weise, daß das Rohprodukt in verdünntem Ammoniak gelöst und diese Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert wurde, führte nicht zum Ziele.

Ich habe nun versucht, den Cyandiäthylacetylharnstoff in den Säureester überzuführen. Die angewandten Mengenverhältnisse waren 1 Mol. Nitril + 10 Mol. C_2H_5OH + 1 Mol. H_2SO_4. Die Substanzen wurden ca. 96 Stunden im Bombenrohr bei ca. 140° erhitzt. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 99,08 % der Theorie. Aber der entstandene Ester erwies sich nicht als der erwartete Diäthylmalonursäureäthylester, sondern war Cyandiäthylessigester. Cyandiäthylacetylharnstoff war also unter Aufnahme eines Moleküls Alkohol gespalten worden:

$$NC.C(C_2H_5)_2.CO.NH.CO.NH_2 + C_2H_5.OH =$$

$$= NC.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Auffallend ist, daß bei diesem Versuche die Cyangruppe des gebildeten Cyandiäthylessigesters nicht verseift wurde. Da die Darstellung von reinem Cyandiäthylacetylharnstoff, wie oben geschildert, eine ziemlich langwierige und die Ausbeute dabei im allgemeinen eine schlechte ist, so habe ich für weitere Verseifungsversuche den leichter zugänglicheren Cyanacetylharnstoff angewandt.

Die Vermutung lag nahe, daß das hohe Erhitzen im Bombenrohr schuld an der im vorerwähnten Versuche beobachteten Spaltung sei. Ich habe daher den Cyanacetylharnstoff zunächst unter milderen Erhitzungsbedingungen behandelt. Die Stoffe (Mengenverhältnis: 1 Mol. Nitril + 10 Mol. Alkohol + 1 Mol. H_2SO_4) erhitzte ich 5 Stunden auf dem Wasserbade. Der bei diesem Versuch isolierte Ester war nicht der erwartete Malonursäureäthylester, sondern einfacher Cyanessigester. Es war also auch schon unter diesen Bedingungen Spaltung des Cyanacetylharnstoffmoleküls unter Aufnahme eines Moleküls Alkohol eingetreten, wobei Cyanessigester und Harnstoff gebildet und auch hier die Cyangruppe intakt geblieben war.

$$NC.CH_2.CO.NH.CO.NH_2 + C_2H_5OH = NC.CH_2.COOC_2H_5 + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Faßt man nun die Ergebnisse bei den Verseifungsversuchen mit den Nitrilen zusammen, so scheinen folgende Tatsachen keinen Einfluß auf den erwarteten Gang der Reaktion zu haben:

A. bei den aliphatischen Nitrilen:

1. Verlängerung der normalen Kohlenstoffkette um eine Methylen(-CH_2-)Gruppe.
2. Verzweigung der Kohlenstoffkette im Nitrilmolekül.
3. das Vorhandensein von zwei Cyangruppen im Ausgangsmaterial.

B. bei aromatischen Nitrilen:

1. der aromatische Charakter des Nitrils.
2. die Anwesenheit einer Methyl(-CH_3)-Gruppe im rein aromatischen Nitril. Doch scheint die Orthostellung derselben die Verseifung des Nitrils zu erschweren. Diese Tatsache ergibt sich aus der relativ geringen Ausbeute an Ester beim zweiten Versuche mit o-Tolunitril, die trotz 52-stündigen Erhitzens im Bombenrohr nur 61,13 % betrug.
3. das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Seitenkette des Nitrils.
4. die Anwesenheit einer Doppel-Biegung in der Seitenkette des Nitrils.
5. das Vorhandensein einer Nitrogruppe, also einer sauren Gruppe im Nitril-Molekül.

Im Vorstehenden glaube ich nun genügend bewiesen zu haben, daß die Reaktion zur Ueberführung der Nitrile in die entsprechenden Säureester ziemlich allgemein anwendbar ist. Eine Ausnahme machen dabei die Harnstoffderivate. Meine Versuche, in diesen Körpern die Cyangruppe in die Gruppe (-$COOC_2H_5$) überzuführen, sind als mißlungen zu betrachten. Es war Spaltung des Moleküls ohne Verseifung der Cyangruppe eingetreten. Dies Verhalten entspricht durchaus dem von Stieglitz bei Zersetzung der entsprechenden Imidoäther mit Wasser beobachteten (s. S. 10).

Experimenteller Teil.

I.

Bestimmung der gebildeten Ester ohne Isolierung.

Die Isolierung der Säure-Ester in reinem Zustande begegnet beträchtlichen Schwierigkeiten, besonders bei den niederen aliphatischen Gliedern, deren erhebliche Löslichkeit in Wasser im Verein mit ihrer großen Flüchtigkeit die Ausbeute quantitativ stark beeinträchtigt. Dazu kommt, daß die Ester und die entsprechenden Nitrile vielfach so nahe beieinander liegende Siedepunkte aufweisen, daß eine Trennung durch fraktionierte Destillation kaum oder wenigstens nur mit sehr großen Verlusten möglich wäre. Nun läßt sich bekanntlich die Menge der in einem Gemisch vorhandenen Ester durch Ermittlung der sogenannten Verseifungszahl, d. h. derjenigen Menge Alkali, die bei der Verseifung z. B. mit alkoholischer Kalilauge, gebunden wird, bestimmen. Die Frage, ob dies auch bei Gegenwart von Nitril der Fall sein würde, war nicht ohne weiteres zu bejahen, da durch wässerige Alkalien auch die Nitrile Verseifung erleiden. Da hierbei aber auf ein Aequivalent Säure auch ein Mol. Ammoniak entsteht, so dürfte dadurch keine Beeinflussung des Ergebnisses resultieren, wenn bei dem Prozeß nicht etwa diese Base verdunstet. Der nachfolgende Versuch zeigte jedenfalls, daß ein Gemenge von Ester und Nitril eine Verseifungszahl liefert, die innerhalb der Fehlergrenzen mit der für den Ester allein berechneten übereinstimmt.

Vorversuch zur Bestimmung der Ausbeute an Ester neben unverändertem Nitril mit Hilfe der Maßanalyse.

Es wurden genau abgewogene Mengen frisch fraktionierten Essig-Esters und frisch fraktionierten Acetonitrils mit 99,8 %igem Alkohol in einen Rundkolben gespült. Hierauf wurde dem Gemisch eine genau bestimmte Menge überschüssiger, alkoholischer Kalilauge von bestimmtem Titer hinzugesetzt und 2—3 Stunden auf

dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach der Verseifung wurde die überschüssige Kalilauge mit n/2 Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indikator wurde Lacmus angewandt. 0,3027 g Essig-Ester und 0,2933 g Acetonitril verbrauchten zur Verseifung 7,0 ccm n/2 Kalilauge. Ber. für den Essig-Ester (0,3027 g) 6,88 ccm.

II.

Orientierende Versuche mit Acetonitril zur Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen.

Für die folgenden Versuche wurde wasserfreier Alkohol so dargestellt, daß man 99,8 %igen Alkohol 4—5 Stunden mit Calciumoxyd unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzte und den Alkohol nachher abdestillierte.

Versuch 1: 1 Mol. Nitril + 3 Mol. Aethylalkohol + ½ Mol. Schwefelsäure.

Es wurden 10 g (1 Mol.) fraktionierten Acetonitrils in 33,65 g (3 Mol.) entwässertem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis 6,8 ccm (½ Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugefügt. Das Gemisch wurde 10¼ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nach einiger Zeit Ausscheidung von Kristallen beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Lösung der Kristalle mit Wasser versetzt und sodann die Lösung mit Salz gesättigt. Eine merkliche Abscheidung von Ester fand dabei nicht statt, obwohl seine Anwesenheit am Geruch erkannt werden konnte.

Versuch 2: 1 Mol. Acetonitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Der zweite Versuch wurde ebenso wie der erste vorbereitet. Angewandt wurden 10 g (1 Mol.) Acetonitril, 22,44 g (2 Mol.) wasserfreien Alkohols und 13,6 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure. Die Substanzen wurden ebenfalls wie beim ersten Versuch 10¼ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach ca. 2¼ stündigem Erhitzen trat auch hier Kristallabscheidung ein. Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches war dieselbe wie beim ersten Versuch. Im Gegensatz zum ersten Versuch hatte sich beim zweiten Versuch Ester in abscheidbarer Menge gebildet. Er wurde zwecks Reinigung mit wenig

konzentrierter Chlorcalciumlösung (100: 100) durchgeschüttelt, mit festem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Ausbeute: 3,03 g oder 14,1 % der Theorie.

Versuch 3: 1 Mol. Acetonitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 2 Mol. Schwefelsäure.

Der dritte Versuch wurde ebenso wie der erste vorbereitet. In Reaktion wurden 10 g (1 Mol.) Nitril, 22,44 g (2 Mol.) wasserfreien Alkohols und 27,2 ccm (2 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure gebracht. Es wurde wiederum 10¼ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach etwa einstündigem Erhitzen trat Kristallabscheidung ein. Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches war dieselbe wie beim 2. Versuch. Der Ester resultierte nach Reinigung in kaum wägbarer Menge.

Versuch 4: 1 Mol. Acetonitril + 10 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Vorbereitet wurde der Versuch ebenso wie der erste. Angewandt wurden 10 g (1 Mol.) Nitril, ca. 112,1 g (10 Mol.) wasserfreien Alkohols und 13,6 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure. Erhitzungsdauer 10¼ Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde mit etwa der zehnfachen Menge gesättigter Kochsalzlösung versetzt, wobei sich ein weißes Salz, anscheinend Chlornatrium, abschied. Ester schied sich nicht ab, obwohl seine Anwesenheit durch den Geruch konstatiert werden konnte.

Versuch 5: 1 Mol. Acetonitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Vorbereitet wurde der Versuch wie der erste. Angewandt wurden 10 g (1 Mol.) Nitril, 22,48 g (2 Mol.) 99,8 %igen Alkohols und 13,6 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure. Nachdem das Reaktionsgemisch 10¼ Stunden am Rückflußkühler gekocht worden war, wurde es, um das scheinbar anorganische Salz, das sich während des Erhitzens abgeschieden hatte, zu lösen, mit Wasser bis zur Lösung versetzt und sodann mit ungefähr 220 g gesättigter Kochsalzlösung versetzt, wobei der Ester sich abschied. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie beim zweiten Versuch. Ausbeute: 0,78 g.

Versuch 6: Versuch zur Darstellung des Esters über den salzsauren Imidoäther (nach Pinner).

1 Mol. Acetonitril + 1 Mol. Aethylalkohol + ca. 1 Mol. HCl.

In 10 g (1 Mol.) Nitril, gelöst in 11,2 g (1 Mol.) wasserfreiem Alkohol, wurde unter Kühlung mit Eis etwas mehr wie 1 Mol. (8,88 g) trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht verschlossen in kaltem Wasser stehen gelassen. Nach ca. 20-stündigem Stehen war der Inhalt des Gefäßes erstarrt. Der gebildete salzsaure Imidoäther wurde abgesaugt und mit der berechneten Menge (1 Mol.) Wasser zersetzt, indem man das letztere tropfenweise auf den Imidoäther einwirken ließ. Sodann wurde der gebildete Essigester ausgesalzen, von dem ihm etwa beigemengten Alkohol durch Schütteln mit wenig konzentrierter Chlorcalciumlösung befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation aus dem Wasserbade unterworfen. Ausbeute: 8,97 g (41,84 % der Theorie).

Versuch 7: 1 Mol. Acetonitril + 1 Mol. Aethylalkohol + gasförmige HCl.

In das siedende Gemisch von 10 g (1 Mol.) Nitril, gelöst in 11,2 g (1 Mol.) wasserfreiem Alkohol, wurde unter Rückflußkühlung ½ Stunde gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. Es hatte sich während der Reaktion ein weißes Salz abgeschieden. Das letztere wurde abfiltriert und erwies sich als Chlorammonium. Das Filtrat wurde mit der genügenden Menge gesättigter Kochsalzlösung versetzt, doch schied sich kein Ester ab, obwohl auch hier seine Bildung durch den Geruch erkannt werden konnte.

Versuch 8: Versuch mit Acetonitril im Bombenrohr.

Nachdem bei den aromatischen Nitrilen eine sehr günstige Modifikation des bisher eingehaltenen Verfahrens ausgearbeitet worden war, schien es angebracht, sie auch auf aliphatische Nitrile anzuwenden. Auch hier wurde damit ein sehr befriedigendes Ergebnis gewonnen.

1 Mol. Nitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

3 g (1 Mol.) Acetonitril brachte ich im Bombenrohr mit 6,74 g (2 Mol.) 99,8 %igem Alkohol zusammen, dazu fügte ich unter Eiskühlung 4,1 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84). Das Rohr wurde zugeschmolzen, die Substanzen durcheinander geschüttelt und ca. 88 Stunden bei ca. 125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war teils flüssig, teils fest. Das flüssige goß ich vom festen ab. Zum festen fügte ich zwecks Lösung Wasser hinzu. Die Lösung des festen Reaktionsproduktes

wurde zum flüssigen hinzugegeben und das Gemisch gut durcheinander geschüttelt, wobei sich ein Oel abschied. Das letztere trennte ich von der wässerigen Lösung und bestimmte sein Gewicht. Ausbeute: 7,64 g.

0,1787 g Ester verbrauchten 3,1 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute an Ester beträgt 76,42 %, die absolute 5,84 g oder 90,81 % der Theorie. Zur Ermittlung der relativen[30]) Ausbeute an Ester wurde bei diesem Versuche sowie bei allen folgenden n/2 alkoholische Kalilauge angewandt.

III.

Vergleichende Versuche mit höheren aliphatischen Nitrilen.

1. Versuch mit Propionitril.

1 Mol. Nitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure. Es wurden 20 g (1 Mol.) Propionitril in 33,45 g (2 Mol.) wasserfreiem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis 20,3 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugegeben. Die Mischung wurde unter Rückflußkühlung über einem Drahtnetz erhitzt. Die Erhitzung wurde fortgesetzt, bis keine merkliche Vermehrung der unteren Schicht mehr stattfand (ca. 12 Stunden). Nach halbstündigem Erhitzen trat Kristallabscheidung ein, während nach ca. 6stündigem Erhitzen das Reaktionsgemisch sich in zwei flüssige Schichten geteilt hatte. Das Reaktionsgemisch wurde der zweimaligen fraktionierten Destillation (mit Fraktionieraufsätzen nach Linnemann) unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Aufgefangen wurden folgende Fraktionen. I. Fraktion 78°—85°, II. Fraktion: 85°—92°, III. Fraktion: 92°—98° (Ausbeute: 15,03 g). Hierauf wurde durch Verseifung und Titration die relative Ausbeute an reinem Ester in der III. Fraktion bestimmt, nur mit dem Unterschiede, daß hier wie bei allen späteren Versuchen vor dem Zurücktitrieren der Kalilauge der überschüssige Alkohol bei gewöhnlichem Druck abdestilliert wurde, da man dann den Endpunkt der Reaktion bei der Titration besser beobachten kann. Als Indicator wurde bei diesem Versuche wie bei allen folgenden Lacmus angewandt.

Im folgenden wird als „relative" Ausbeute der Prozentgehalt des nach der Verseifungsmethode untersuchten Ester-Nitril-Ge-

[30]) Siehe S. 32 unten.

misches an Ester bezeichnet. Die „absolute“ Ausbeute ergab sich dann durch Multiplikation des Gewichts dieses Gemisches mit dem gefundenen Prozentgehalt und Division durch 100. I. Versuch. Zur Verseifung von 0,3614 g Ester wurden 6,45 ccm n/2 Kalilauge verbraucht. Die relative Ausbeute an reinem Propionsäureäthylester beträgt demnach 91,11 %.

II. Versuch. Zur Verseifung von 0,4386 g Ester wurden 7,7 ccm n/2 Kalilauge verbraucht. Die relative Ausbeute an reinem Propionsäureäthylester beträgt demnach 89,62 %.

Die absolute Ausbeute an reinem Propionsäureäthylester in der III. Fraktion beträgt demnach nach dem ersten Versuch 13,69 g oder 36,95 % der Theorie.

2. Versuch mit Butyronitril (mit fraktionierter Destillation). 1 Mol. Nitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Zu 20 g (1 Mol.) Butyronitril, gelöst in 26,67 g (2 Mol.) wasserfreiem Alkohol, wurden 16,2 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugefügt. Die Stoffe wurden unter Rückflußkühlung über einem Drahtnetz so lange erhitzt, bis keine merkliche Veränderung mehr eintrat. Nach einstündigem Erhitzen trat Kristallabscheidung ein. Nach beendetem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch der zweimaligen fraktionierten Destillation (mit Fraktionieraufsätzen nach Linnemann) unterworfen. Die Siedepunkte der Fraktionen waren: I. Fraktion: 78°—92°, II. Fr.: 92°—106°, III. Fr.: 106°—120° (14,42 g).

0,3682 g (III. Fraktion) Ester verbrauchten 5,8 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute an reinem Buttersäureäthylester beträgt demnach 91,44 %. Die absolute Ausbeute an reinem Ester in der III. Fraktion ist 13,19 g oder 39,25 % der Theorie.

3. Zeitversuche mit Butyronitril.

1 Mol. Butyronitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Es wurden jedesmal 5 g (1 Mol.) Butyronitril in 6,67 g (2 Mol.) wasserfreiem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis 4,1 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt. Das Gemenge wurde sodann im Glyzerinbade 1 resp. 2, 3, 4 und 5 Stunden unter Rückflußkühlung bei 132°—133° erhitzt. Hierauf wurde in allen Fällen das flüssige Reaktionsprodukt vom festen abgegossen, das feste in Wasser gelöst, wobei sich der Rest des gebildeten Esters abschied; dieser Rest wurde im Tropftrichter

von der wässerigen Lösung des festen Reaktionsproduktes getrennt und mit dem flüssigen Reaktionsprodukt vereinigt. Die wässerige Lösung wurde zwecks Gewinnung etwa noch darin gelösten Esters ausgesalzen, der dabei etwa noch abgeschiedene Ester von der Kochsalzlösung wiederum getrennt und mit der Hauptmenge vereinigt. Nun unterwarf man das ganze flüssige Gemenge der zweimaligen fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck (I. Fr.: 78°—92°, II. Fr.: 92°—106°, III. Fr.: 106°—121,5°). Die III. Fraktion wurde zwecks Entfernung etwa übergegangener Säure mit Sodalösung durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Ester einer nochmaligen Destillation unterworfen und die Rohausbeute sowie in bekannter Weise die relative bestimmt, die absolute daraus berechnet. Die Ester reagierten nach der letzten Destillation neutral.

a) Versuchsdauer 1 Stunde (Rohausbeute 2,21 g). 0,3682 g Rohester verbrauchten 5,1 ccm n/2 Kalilauge zur Verseifung. Die relative Ausbeute an reinem Ester beträgt 80,41 %, die absolute 1,78 g.

b) Versuchsdauer 2 Stunden (Rohausbeute 2,71 g). 0,2560 g Ester verbrauchten 3,95 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 89,57 %, die absolute 2,43 g.

c) Versuchsdauer 3 Stunden (Rohausbeute 2,88 g). 0,3253 g Ester verbrauchten 5,1 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 91,01 %, die absolute 2,62 g.

d) Versuchsdauer 4 Stunden (Rohausbeute 2,03 g). 0,2586 g Ester verbrauchten 4,0 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 89,79 %, die absolute 1,82 g.

e) Versuchsdauer 5 Stunden (Rohausbeute 2,49 g). 0,2247 g Ester verbrauchten 3,65 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 94,30 %, die absolute 2,35 g.

Es bedingt also Erhitzen über 3 Stunden, allem Anscheine nach keine merkliche Steigerung der Ausbeute.

4. Versuch mit Butyronitril (ohne fraktionierte Destillation). 1 Mol. Butyronitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Es wurde ebenso wie bei den vorigen Versuchen verfahren; das nach 5stündigem Erhitzen erhaltene Reaktionsgemisch, das teils fest, teils flüssig war, wurde folgendermaßen behandelt:

das flüssige Reaktionsprodukt wurde vom festen abgegossen und in einem Tropftrichter mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt, das feste wurde in wenig Eiswasser gelöst und mit dem flüssigen vereinigt. Hierauf wurde das abgeschiedene Oel von der wässerigen Lösung getrennt und gewogen. Ausbeute an Rohester: 6,33 g aus 5 g Nitril.

0,2797 g Rohester verbrauchten 4,1 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 85,09 %, die absolute 5,39 g oder 64,16 % der Theorie. Die relative Ausbeute wurde wie bei den vorigen Versuchen ermittelt, nur mit dem Unterschiede, daß, da der Ester sauer reagierte, zunächst alkoholische Kalilauge bis zur Neutralisation und dann erst die für die Titration in Rechnung zu setzenden 10 ccm alkoholische Kalilauge zugesetzt wurden.

5. Versuch mit Isobutyronitril.

1 Mol. Isobutyronitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Zu 6,66 g (1 Mol.) Isobutyronitril, gelöst in 8,88 g (2 Mol.) wasserfreiem Alkohol, wurden unter Kühlung mit Eis 5,4 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugefügt. Die Stoffe wurden ca. 6 Stunden im Glyzerinbade unter Rückflußkühlung bei ca. 130° erhitzt. Vom festen Reaktionsprodukt wurde das flüssige abgegossen, das feste in 10 ccm Wasser gelöst, worauf sich der Rest des Esters abschied. Hierauf wurde das flüssige Reaktionsprodukt mit der wässerigen Lösung des festen vereinigt, noch ca. 20 ccm Wasser hinzugefügt und mit festem calciniertem Natriumcarbonat neutralisiert. Der Ester wurde sodann mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Ausbeute: Vorlauf 1,44 g, Hauptfraktion 3,78 g.

Analyse des Vorlaufs.

0,1848 g Ester verbrauchten 3,0 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 94,24 %, die absolute 1,36 g.

Analyse der Hauptfraktion.

0,2705 g Ester verbrauchten 3,6 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 77,26 %, die absolute 2,92 g.

Die absolute Gesamtausbeute an Ester beträgt demnach 1,36 + 2,92 = 4,28 g oder 38,25 % der Theorie.

IV.

Vergleichende Versuche mit höheren aromatischen Nitrilen.

Versuch 1. Versuch mit o-Tolunitril.
1 Mol. Nitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Es wurden 7,13 g (1 Mol.) o-Tolunitril in 5,61 g (2 Mol.) wasserfreiem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis 3,4 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugefügt. Das Gemisch wurde 5 Stunden bei 160°—170° unter Rückflußkühlung im Glyzerinbade erhitzt. Während des Erhitzens hatten sich nur wenig Kristalle abgeschieden. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde vom festen abgegossen und beide mit Wasser versetzt, wobei in beiden Fällen sich eine feste Substanz abschied, die abgesaugt wurde. Im Filtrate schied sich ein Oel ab, das durch Ausschütteln mit Aether in Lösung gebracht wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser zwecks Entfernung der Schwefelsäure gewaschen, dann mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Aether verdampft und der Rückstand gewogen. Ausbeute: 4,03 g.

0,2310 g Rohester verbrauchten 1,65 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 58,61 %, die absolute demnach 2,36 g.

Die oben erwähnte Substanz zeigte den Schmp. 139° und erwies sich hiernach (o-Toluylsäureamid, Schmpt. 138°, Weith, Ber. 6, 420) und durch die Analyse als das Amid der o-Toluylsäure.

0,0752 g Substanz (im Dampftrockenschrank getrocknet) gaben 6,8 ccm Stickstoff (21°,771 mm Quecksilber, über 33 % iger Kalilauge).

Gef. Stickstoff 10,49 %. Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CO \cdot NH_2 \end{cases}$

N . 10,37 %.

Es wurde nun versucht, durch intensivere Behandlung mit Alkohol und Säure auch dieses Amid in den Ester zu verwandeln. Dies gelang in recht befriedigender Weise durch Anwendung größerer Alkoholmengen und höherer Temperatur.

Das abgesaugte Amid (Ausbeute: 3,29 g — 1 Mol.) wurde im Einschlußrohr mit 11,23 g (10 Mol.) 99,8 % igem Alkohol versetzt

und unter Kühlung mit Eis 0,7 ccm (½ Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugefügt. Das Rohr wurde zugeschmolzen und ca. 36½ Stunden bei ca. 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das teils fest, teils flüssig war, wurde mit Wasser zwecks Lösung des festen versetzt. Es trat Lösung ein, wobei gleichzeitig sich eine ätherische Schicht abschied. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Aether verdampft und der Rückstand gewogen. Ausbeute: 4,29 g.

0,2374 g Ester (Bombenrohrester) verbrauchten 2,25 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 77,76 %, die absolute 3,34 g (statt etwa 4 g, also etwa 83,5 % der Theorie).

Im ganzen betrug die absolute Ausbeute beim Versuch 2,36 + 3,34 = 5,70 g oder 57,05 % der Theorie.

Nach dem Ausfall dieses Versuches war anzunehmen, daß es gelingen würde unter gleichen Bedingungen einen erheblichen Teil des Nitrils in einer Operation in den Ester zu verwandeln. Dies wurde in der Tat bestätigt gefunden.

3 g (1 Mol.) o-Tolunitril wurden im Bombenrohr mit ca. 11,81 g (10 Mol.) 99,8 %igem Alkohol zusammengebracht und unter Kühlung mit Eis 1,4 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugefügt. Sodann wurde das Rohr zugeschmolzen, die Substanzen durchgeschüttelt und ca. 52 Stunden bei ca. 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das sich in zwei Flüssigkeitsschichten geteilt hatte, wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein Oel abschied, das mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Aether verdampft und der Rückstand gewogen. Ausbeute: 4,49 g. 0,1866 g Ester verbrauchten 1,3 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 57,16 %, die absolute 2,57 g oder 61,13 % der Theorie.

Um die Wirksamkeit der letzten Methode mit der vorher angewendeten zu vergleichen, dienten ferner Versuche mit Benzonitril, wobei jene erheblich sich überlegen zeigte.

2. Versuch mit Benzonitril im Bombenrohr.

1 Mol. Nitril + 10 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Es wurden 3 g (1 Mol.) Benzonitril mit ca. 13,43 g (10 Mol.)

99,8 % igem Alkohol vermischt und zum Gemisch unter Kühlung mit Eis 1,6 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugefügt. Ich schmolz das Bombenrohr zu, mischte die Flüssigkeiten durcheinander und erhitzte das Gemisch ca. 65 Stunden bei ca. 130°. Das Reaktionsprodukt, das teilweise flüssig, teilweise fest war, wurde folgendermaßen verarbeitet: das flüssige goß ich vom festen in einen kleinen Rundkolben und destillierte den überschüssigen Alkohol ab. Zum Rückstande wurde Wasser hinzugefügt, wobei sich ein Oel bildete, das in Wasser suspendiert blieb. Zum festen Reaktionsprodukte fügte ich ebenfalls Wasser hinzu, wobei sich auch ein Oel abschied. Die beiden Flüssigkeiten wurden vereinigt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen verdampfte ich den Aether und wog den Rückstand. Ausbeute: 5,26 g.

0,2237 g Ester verbrauchten 2,35 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt demnach 78,84 %, die absolute 4,15 g oder 95,02 % der Theorie.

3. Versuch mit Benzonitril im Glyzerinbade.

1 Mol. Nitril + 2 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

5 g (1 Mol.) Benzonitril wurden in 4,48 g (2 Mol.) 99,8 % igem Alkohol gelöst und zur Lösung 2,7 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) unter Kühlung mit Eis hinzugegeben und durcheinander gemischt. Das Gemisch wurde 5½ Stunden bei 135°—136° im Glyzerinbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde genau wie beim vorigen Versuche aufgearbeitet. Der Rückstand aus der Aetherlösung betrug 6,84 g.

0,1696 g Rohester verbrauchten 1,85 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 81,86 %, die absolute 5,6 g oder 76,93 % der Theorie.

4. Versuch mit Mandelsäurenitril.

1 Mol. Nitril + 10 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Es wurden 3 g (1 Mol.) Mandelsäurenitril mit ca. 10,4 g (ca. 10 Mol.) 99,8 % igem Alkohol im Bombenrohr zusammengebracht. Dazu fügte ich unter Kühlung mit Eis 1,3 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzu. Dabei fiel an der Berührungsstelle der Schwefelsäure mit dem Nitril eine Rot-

färbung an. Das Rohr wurde zugeschmolzen und ca. 112 Stunden bei ca. 125° erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt bestand aus zwei Schichten, von denen die an Volumen überwiegende obere braun gefärbt, die untere farblos war. Beim Schütteln schieden sich wenige Kristalle ab. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde von den Kristallen abgegossen und zu den Kristallen Wasser hinzugefügt, in dem sie sich glatt lösten. Die wässerige Lösung der Kristalle vereinigte ich mit dem flüssigen Reaktionsprodukt und setzte noch Wasser hinzu. Hierbei schied sich ein braunes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen verdampfte ich den Aether und bestimmte die Menge des Rückstandes, welche 4,03 g betrug. Sdpt. 254°—257° (Mandelsäure-Aethylester, Sdpt. 253°—255°, C. Beyer, I. pr. (2) 31, 389).

0,0898 g Rohester verbrauchten 0,85 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute beträgt 85,24 %, die absolute 3,44 g oder 84,74 % der Theorie.

5. Versuch mit Zimmtsäurenitril.

1 Mol. Nitril + 10 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Ich brachte 3 g (1 Mol.) Zimmtsäurenitril mit ca. 10,72 g (10 Mol.) 99,8 %igem Alkohol im Bombenrohr zusammen und fügte unter Kühlung mit Eis 1,3 ccm (1 Mol) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzu. Das Bombenrohr wurde zugeschmolzen und die in Reaktion zu bringenden Stoffe durcheinandergemischt. Das Bombenrohr erhitzte ich ca. 47 Stunden bei ca. 130°. Das Reaktionsprodukt war teils flüssig, teils fest. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde vom festen abgegossen, das feste in Wasser gelöst, wobei sich eine geringe Menge Oel abschied. Zum flüssigen Reaktionsprodukt wurde ebenfalls genügend Wasser hinzugegeben, wobei sich die Hauptmenge des Esters als Oel abschied. Die beiden Portionen vereinigte ich und nahm den Ester mit Aether auf; die ätherische Lösung wurde behufs Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung verdampfte ich den Aether und wog den Rückstand. Ausbeute: 4,85 g. Sdpt. 265° (Zimmtsäureäthylester, Sdpt. 271°, Anschütz, Kinnicut).

0,1583 g Rohester verbrauchten 1,6 ccm n/2 Kalilauge. Die rela-

tive Ausbeute beträgt 89,00 %, die absolute 4,32 g (quantitativ, 105 %).

6. Versuch mit p-Nitrobenzonitril.

1 Mol. Nitril + 10 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

Es wurden 3 g (1 Mol.) p-Nitrobenzonitril mit ca. 9,34 g (ca. 10 Mol.) 99,8 %igem Alkohol im Bombenrohr zusammengebracht, hierzu wurden unter Kühlung mit Eis 1,1 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugefügt. Das Bombenrohr schmolz ich zu und die in Reaktion zu bringenden Stoffe mischte ich durcheinander. Das Rohr wurde ca. 140 Stunden bei ca. 126° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war teils flüssig, teils fest. Das flüssige Reaktionsprodukt goß ich vom festen ab, löste das feste in warmem Alkohol und, soweit es sich darin nicht löste, in Wasser. Hierauf wurden die beiden Portionen vereinigt und die ganze Menge mit Wasser versetzt, wobei sich der Ester zunächst flüssig abschied und nachher erstarrte. Ich saugte ihn ab und wusch ihn solange mit Wasser, bis eine Probe des Waschwassers keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigte. Der Ester wurde an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an Rohester betrug 3,61 g.

0,0810 g Rohester verbrauchten 0,85 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute ist quantitativ (102,37 %), die absolute Ausbeute beträgt demnach 3,61 g oder 91,35 % der Theorie.

1 g Rohprodukt wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Das Umkristallisierte schmolz bei 54°—57° (p-Nitrobenzoesäureäthylester, Schmpt. 57,5°, Staedel, Ann. 217, 211). Die Identität mit dem p-Nitrobenzoesäureäthylester bestätigte auch die Analyse.

0,0827 g Substanz (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben 5,4 ccm Stickstoff (23,5°, 757 mm Hg, über 33 %iger Kalilauge).

Gef. 7,36 % N. Ber. für $C_6H_4(NO_2)(COOC_2H_5)$ 7,18 % N.

V.

Versuche mit Harnstoffderivaten.

1. Versuch zur Ueberführung von Cyandiäthylacetyl-Harnstoff in den Säureester.

1 Mol. Nitril + 10 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure.

2 g (1 Mol.) Cyandiäthylacetyl-Harnstoff brachte ich im Bomben-

rohr mit ca. 5,03 g (10 Mol.) 99,8 % igem Alkohol zusammen und fügte unter Kühlung mit Eis 0,6 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzu. Hierauf wurden die drei Stoffe gut durcheinandergemischt und ca. 96 Stunden bei ca. 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war teils flüssig, teils fest. Das flüssige und den größten Teil des festen goß ich in einen Erlenmeyerkolben. Die noch verbliebenen Reste des Festen löste ich in warmem absolutem Alkohol und, was sich darin nicht löste, wurde in Wasser gelöst und zum abgegossenen Reaktionsprodukt hinzugefügt. Hierauf setzte ich zum Ganzen Wasser hinzu, wobei sich ein Oel abschied, das ich mit Aether aufnahm. Die ätherische Lösung wusch ich zwecks Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser und trocknete sie mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Trocknen wurde der Aether verdampft und das Gewicht des Rückstandes bestimmt (Ausbeute an Rohester: 2,19 g).

0,1873 g Ester verbrauchten 1,85 ccm n/2 Kalilauge. Die relative Ausbeute an Ester beträgt demnach 83,52 % (auf das Molekül des Cyandiäthylessigesters berechnet), die absolute 1,83 g oder 99,08 % der Theorie. Der Ester wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Derselbe siedete zwischen 88°—94° unter 13 mm Druck.

0,1284 g Substanz gaben 0,3003 g Kohlensäure und 0,1046 g Wasser. 0,1693 g Substanz gaben 10,9 ccm Stickstoff (17°, 753 mm Hg, über 33 % iger Kalilauge).

Gef. C 63,79 % H 9,11 % N 7,43 %

Ber. für $CN.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 = C_9H_{15}NO_2$

C 63,86 % H 8,94 % N 8,28 %

Mithin ist anzunehmen, daß das Molekül des Cyandiäthylacetylharnstoffs gespalten worden war.

Zum Versuch, die Reaktion anders zu leiten, wurde der einfacher erhältliche Cyanacetylharnstoff verwendet.

2. Versuch mit Cyanacetylharnstoff bei niedrigerer Temperatur.

1 Mol. Nitril + 10 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure. 10 g (1 Mol.) Nitril brachte ich im Kölbchen mit ca. 36,22 g (10 Mol.) 99,8 % igem Alkohol zusammen. Zum Gemisch wurden unter Kühlung mit Eis 4,4 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzugegeben. Darauf mischte ich die Sub-

stanzen gut durcheinander und erhitzte sie ca. 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung. Es trat dabei nach einigem Erhitzen Lösung ein. Nach beendetem Erhitzen destillierte ich vom Reaktionsprodukte den überschüssigen Alkohol bei gewöhnlichem Druck ab und versetzte den Rückstand mit Wasser. Es schied sich dabei ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde zwecks Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Trocknen verdampfte ich den Aether und unterwarf den Rückstand der zweimaligen Destillation unter vermindertem Druck. Das Oel ging beim ersten Mal bei 87°—88° unter 15 mm Druck über und siedete beim zweiten Mal bei 93° unter 19 mm Druck. Die Ausbeute betrug 2,7 g oder 30,34 % der Theorie. Das Oel wurde analysiert.

0,6111 g Substanz gaben 1,1710 g Kohlensäure und 0,3328 g Wasser. 0,2896 g Substanz gaben 31,8 ccm Stickstoff (20,5°, 756 mm Hg, über 33 %iger Kalilauge).

Gef. C 52,26 % H 6,09 % N 12,52 %

Ber. für $CN.CH_2.COOC_2H_5 = C_5H_7NO_2$

C 53,07 % H 6,24 % N 12,39 %

Also auch hier der gleiche Prozeß wie beim vorigen Versuch.

Aus der Flüssigkeit, aus der das obenerwähnte Oel mit Aether aufgenommen worden war, wurde trotz langwieriger Reinigung in geringer Menge ein Körper vom Schmpt. 58°—60° (wahrscheinlich Cyanessigsäure, Schmpt. 55°, van't Hoff, l. 1875, 528) und ein anorganischer Körper, der sich als Natriumsulfat erwies, gewonnen, aber nicht der erwartete Malonursäureäthylester vom Schmpt. 128° (C. 1908 (1), 1000).

VI.

Versuch mit einem Dinitril.

1. Versuch mit Malonitril im Glyzerinbade.

1 Mol. Nitril + 10 Mol. Aethylalkohol + 1 Mol. Schwefelsäure. Ich löste 4,55 g (1 Mol.) Malonitril in ca. 31,71 g (10 Mol.) 99,8 %igem Alkohol. Zum Gemisch wurden 3,8 ccm (1 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) unter Eiskühlung hinzugefügt. Den Kolben versah ich mit einem Rückflußkühler und mischte die in Reaktion zu bringenden Substanzen gut durcheinander. Das Gemisch wurde 5 Stunden bei 135° im Glyzerinbade

erhitzt. Vom Reaktionsprodukt, das der Hauptsache nach flüssig war, destillierte ich den Alkohol bei gewöhnlichem Druck ab. Zum Rückstand gab ich Wasser, wobei sich ein Oel abschied. Das letztere nahm ich mit Aether auf. Die ätherische Lösung wusch ich zwecks Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser und trocknete sie mit Chlorcalcium. Nach dem Trocknen verdampfte ich den Aether und unterwarf das zurückbleibende Oel der Destillation bei vermindertem Druck. Das erste Mal siedete das Oel zwischen 106°—109° unter 17—21 mm Hg. Das zweite Mal ging die Hauptfraktion bei 92°—95° unter 16 mm Hg über. Ausbeute: 1,25 g. Das Oel wurde der Analyse unterworfen.

I. 0,1193 g Substanz gaben 10,3 ccm Stickstoff (21°, 758 mm Hg, über 33 % iger Kalilauge).

II. 0,1604 g Substanz gaben 14,6 ccm Stickstoff (24°, 754 mm Hg, über 33 % iger Kalilauge).

Gef. I. N 9,85 % II. N 10,19 %

Ber. für $CN.CH_2.COOC_2H_5 = C_5H_7NO_2$

N 12,39 %

Ferner: 0,0841 g Ester verbrauchten 1,7 ccm n/2 Kalilauge. Bei der Berechnung dieser Analyse müssen die verbrauchten ccm Kalilauge noch mit dem Faktor 0,965 multipliziert werden.

Der Verbrennung nach sowohl wie nach der maßanalytischen Bestimmung zu urteilen, ist das Oel ein Gemisch von etwa 25 % Malonsäurediäthylester und 75 % Cyanessigester. Nach der maßanalytischen Bestimmung berechnet sich nämlich der Stickstoff für den Cyanessigester zu 9,30 %, welche Zahl einigermaßen mit der direkt gefundenen übereinstimmt.

VII.

Versuche zur Darstellung von Diäthyl-Malonestersäureureid.

A. Darstellung von Cyandiäthylacetimidoäthylester und Cyandiäthylessigester.

I. Versuch. 14,5 g fraktioniertes Malonitril wurden zunächst nach der Vorschrift von Hesse (Amer. Chem. Journ. 18, p. 744 ff.) in den Imidoäther übergeführt; das Malonitril erwärmte ich mit Natriumäthylat und Jodäthyl ca. 25 Stunden im Wasserbade auf 60°. Den Imidoäther, der nach dem Verdampfen des Aethers

zurückblieb, unterwarf ich der Destillation im Vakuum. Er ging zwischen 106°—112° unter 28 mm Hg über. Dieser braun gefärbte Imidoäther (Ausbeute: 23,64 g) wurde durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure nach der Vorschrift von Hesse in den Cyandiäthylessigester übergeführt. Der Cyandiäthylessigester, der nach dem Verdampfen des Aethers zurückblieb, wurde zunächst einfach destilliert. Er siedete bei 92°—98° unter 14,5 mm Hg. Ausbeute: 19,25 g. Sodann unterwarf ich ihn einer zweiten fraktionierten Destillation im Vakuum. I. Fr. (Vorlauf) Sdpt. 91°—96° bei 11 mm Hg; II. Fr. (Ausbeute: 11,20 g) Sdpt. 97°—98° bei 11 mm Hg. Die II. Fraktion wurde analysiert. 0,1568 g Substanz gaben 0,3626 g Kohlensäure und 0,1210 g Wasser. — 0,1767 g Substanz gaben 13,5 ccm Stickstoff (22°, 759 mm Hg, über 33 % iger Kalilauge).

Gef. C 63,07 % H 8,63 % N 8,68 %

Ber. für $CN.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 = C_9H_{15}NO_2$

C 63,86 % H 8,94 % N 8,28 %

II. Versuch. 20,02 g Malonitril führte ich in bekannter Weise wie beim vorigen Versuche in den Imidoäther über; doch ließ ich im Gegensatze zum ersten Versuche das Malonitril ca. 25 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumäthylat und Jodäthyl in Berührung. Der Imidoäther wurde wie beim ersten Versuch isoliert. Die Destillation im Vakuum gab 32,4 g Imidoäther, die zwischen 88°—94° bei 11,5 mm Hg übergingen. Den diesmal farblosen Imidoäther führte ich sodann durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in den Cyandiäthylessigester über. Der erhaltene Cyandiäthylessigester (Rohprodukt) wurde der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. I. Fr. (Vorlauf) Sdpt. 102,5°—107° bei 15 mm Hg; II. Fr. (Ausbeute: 17,59 g) Sdpt. 104°—107° bei 15 mm Hg. Die letztere Fraktion wurde analysiert.

0,1573 g Substanz gaben 0,3704 g Kohlensäure und 0,1280 g Wasser. — 0,1700 g Substanz gaben 13,5 ccm Stickstoff (26°, 754 mm Hg, über 33 % iger Kalilauge).

Gef. C 64,22 % H 9,10 % N 8,80 %

Ber. für $CN.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 = C_9H_{15}NO_2$

C 63,86 % H 8,94 % N 8,28 %

III. Versuch. Es wurden 11,05 g Malonitril wie beim vorigen Versuche in den Imidoäther übergeführt. Das Malonitril ließ

ich mit dem Natriumäthylat und Jodäthyl ca. 1½ Stunden im Wasserbade von 60° in Berührung. Den Imidoäther isolierte ich wie beim zweiten Versuche. Nach Abdampfen des Aethers gab die Destillation im Vakuum 17,93 g farblosen Imidoäther, der zwischen 102°—108° bei 24,5 mm Hg siedete. Diese 17,93 g Imidoäther wurden durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in Cyandiäthylessigester übergeführt. Den erhaltenen Cyandiäthylessigester fraktionierte ich im Vakuum. I. Fr. (Vorlauf) Sdpt. 94°—99° bei 11,5 mm Hg; II. Fr. (Ausbeute: 8,45 g) Sdpt. 98°—102,5° bei 11,5 mm Hg. Die zweite Fraktion unterwarf ich der Analyse.

0,1366 g Substanz gaben 0,3257 g Kohlensäure und 0,1085 g Wasser. — 0,2026 g Substanz gaben 17,6 ccm Stickstoff (24°, 760 mm Hg, über 33 % iger Kalilauge).

Gef. C 65,03 % H 8,89 % N 9,80 %

Ber. für $CN.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 = C_9H_{15}NO_2$

C 63,86 % H 8,94 % N 8,28 %

Da zu viel Kohlenstoff und Stickstoff gefunden worden war, so wurde die zweite Fraktion des Cyandiäthylessigesters nach der Vorschrift von Hesse noch einmal mit Natriumäthylat behandelt. Nachdem das Gemisch ca. 3 Monate gestanden hatte, behandelte ich es jetzt weiter nach der Vorschrift von Hesse, nämlich mit konzentrierter Salzsäure, nur mit dem Unterschiede, daß, da die ätherische Schicht bei dem vorhandenen Ueberschuß von Wasser verschwand, die ganze Lösung mit festem Kochsalz ausgesalzen wurde, worauf die ätherische Schicht wieder zum Vorschein kam. Das Ganze ätherte ich aus. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Den Aether verdampfte ich und destillierte den Rückstand im Vakuum. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum wurde der Ester der Analyse unterworfen.

0,1506 g Substanz gaben 0,3530 g Kohlensäure und 0,1202 g Wasser. — 0,1165 g Substanz gaben 8,3 ccm Stickstoff (19°, 760 mm Hg, über 33 % iger Kalilauge).

Gef. C 63,93 % H 8,93 % N 8,22 %

Ber. für $CN.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 = C_9H_{15}NO_2$

C 63,86 % H 8,94 % N 8,28 %

B. Darstellung von reinem Cyandiäthylacetylharnstoff aus Cyandiäthylessigester.

I. Versuch. 10,64 g Cyandiäthylessigester wurden vorschriftsmäßig (Ann. 340, 336 ff.) durch Behandeln mit Natriumäthylat und Harnstoff in den Cyandiäthylacetylharnstoff übergeführt, indem ich die in Reaktion zu bringenden Stoffe ca. 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung ließ und nach der Kondensation den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure verdunstete. Die Ausbeute des Rohproduktes betrug 4,62 g. Das letztere löste ich aus Wasser um (Schmpt. 169°—200°). Um das Nebenprodukt, das bei der Reaktion entsteht, zu entfernen, schüttelte ich das umkristallisierte Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure zweimal durch. Der Schmelzpunkt der Substanz nach dem Schütteln betrug 85°—109°. Nun wurde die Substanz zum zweitenmal umkristallisiert. Sie schmolz dann bei 113°—116°. Die Ausbeute war sehr gering.

II. Versuch. Den Cyandiäthylessigester führte ich bei diesem Versuch ebenso wie beim vorigen Versuch in den Cyandiäthylacetylharnstoff über, doch da der Harnstoff beim ersten Versuch sich nur sehr schwer im Natriumäthylat löste, so wurde er bei diesem Versuch in 99,8 %igem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser für sich gelöst und sodann zum Natriumäthylat hinzugegeben. Nachdem die Mischung ca. 65 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, gab ich nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade siedendes Wasser hinzu, doch schieden sich dann auch in der Kälte keine Kristalle aus. Da keine Kondensation eingetreten war, so wurde von der wässerigen Lösung der Substanz das Wasser auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand nochmals mit Natriumäthylat und Harnstoff behandelt. Trotzdem das Gemisch ca. 70 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war doch keine Kondensation eingetreten.

III. Versuch. Eine neue Menge Cyandiäthylessigester (16,9 g) führte ich vorschriftsmäßig wie beim ersten Versuche in den Cyandiäthylacetylharnstoff über, indem ich die Stoffe, die in Reaktion gebracht werden sollten, ca. 120 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ. Nach Hinzufügen des Eisessigs wurde das Reaktionsgemisch in zwei Hälften geteilt: Den Alkohol der einen Hälfte (A) ließ ich auf dem Wasserbade, den

Alkohol der anderen (B) im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Der Verdunstungsrückstand von A. wurde mit verdünnter Salzsäure (ein Teil verdünnte Salzsäure + neun Teile Wasser) zwecks Entfernung der als Nebenprodukt entstehenden Diäthylimidobarbitursäure geschüttelt, dann wurde das ungelöste zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert; es zeigte dann den Schmelzpunkt 116°—118,5°. Ausbeute: 1,22 g. Die Mutterlaugen enthielten das Nebenprodukt.

Der Verdunstungsrückstand von B. wurde mit Wasser versetzt, die hierbei ausgeschiedene gleichfalls mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und das hierbei ungelöste aus heißem Wasser umgelöst. Der Schmpt. lag dann bei 112°—118°, nach nochmaligem Schütteln mit verdünnter Salzsäure bei 116°—119°. Ausbeute: 1,36 g.

IV. Versuch. Eine neue Menge Cyandiäthylessigester (27,16 g) wurde vorschriftsmäßig wie beim ersten Versuch in das Harnstoffderivat übergeführt. Das Kondensationsgemisch war während eines fast zweiwöchigen Stehens im Gegensatz zu den früheren Versuchen fest geworden. Da nach einmaligem Schütteln mit Salzsäure und Umlösen das Produkt nicht den richtigen Schmelzpunkt zeigte, so schüttelte ich es nochmals mit Salzsäure und kristallisierte es zum zweiten Male um. Da sowohl die Kristalle der zweiten Kristallisation als auch diejenigen, die sich aus der Mutterlauge der ersten Kristallisation abgeschieden hatten, den gleichen, nicht den richtigen Schmelzpunkt zeigten, so mischte ich die beiden Portionen zusammen, pulverte sie fein und schüttelte sie nochmals längere Zeit mit verdünnter Salzsäure. Der Schmelzpunkt war dann (wohl infolge Feuchtigkeitsgehalts) unscharf, bei 100°—120°. Ausbeute: 1,5g.

V. Versuch. 20,65 g Cyandiäthylessigester verarbeitete ich vorschriftsmäßig wie beim ersten Versuch auf das Harnstoffderivat. Die Lauge, aus der sich der Cyandiäthylacetylharnstoff (Hauptmenge) abgeschieden hatte, wurde noch stehen gelassen, wobei sich noch eine kleine Menge (Restmenge) desselben abschied. Da die Hauptmenge des Cyandiäthylacetylharnstoffs (Rohprodukt) nach zweimaligem Schütteln mit Salzsäure nicht den richtigen Schmelzpunkt zeigte, so wurde ein Teil der Hauptmenge in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden zweimal aus Wasser um-

gelöst und zeigten dann einen unscharfen Schmelzpunkt (bei 100°). Daher wurden sie zum dritten Male aus 50 %igem Alkohol umgelöst. Es wurde fast nichts erhalten. Der andere Teil der Hauptmenge des Cyandiäthylacethylharnstoffs wurde ebenfalls in verdünntem Ammoniak gelöst. Was sich darin nicht löste (Portion A), wurde abfiltriert und von neuem mit Ammoniak geschüttelt. Das Filtrat (Portion B) versetzte ich mit Salzsäure. Die abgeschiedenen Kristalle zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt und wurden aus 99,8 %igem Alkohol umgelöst (Schmpt. unscharf). Die Kristalle (Portion V) der eingeengten alkoholischen Mutterlauge schmolzen bei 120°. Die vorhin erwähnten aus 99,8 %igem Alkohol umgelösten Kristalle wurden das zweite Mal aus 50 %igem Alkohol umkristallisiert (Schmpt. 120°) und als Portion I bezeichnet. Die salzsaure Mutterlauge wurde eingeengt und die abgeschiedenen Kristalle schmolzen bei 185°, waren also offenbar das Nebenprodukt. — Was sich von der Portion A in Ammoniak nicht löste (Portion C), wurde abfiltriert. Das Filtrat (Portion A) versetzte ich mit Salzsäure. Die wenigen Kristalle schmolzen bei 160°. Die in verdünnter Natronlauge gelöste Portion C wurde mit Salzsäure ausgefällt. Die abgeschiedenen Kristalle schmolzen bei 189° und waren also ebenfalls das Nebenprodukt. — Die Restmenge des Cyandiäthylacetylharnstoffs wurde ebenfalls in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt (Schmpt. unscharf 116°) und aus 99,8 %igem Alkohol umgelöst (Schmpt. 119°) und als Portion II bezeichnet. Die Kristalle der eingeengten alkoholischen Mutterlauge (Portion IV) zeigten den Schmelzpunkt 120°. Die Kristalle der eingeengten salzsauren Mutterlauge (Portion III) schmolzen teilweise bei 120°.

Die Portionen I, II, III, IV und V wurden vereinigt und aus 50 %igem Alkohol umkristallisiert. Die abgeschiedenen Kristalle sowohl als auch die Kristalle der eingeengten Mutterlauge zeigten nach zweimaligem Umkristallisieren einen unscharfen Schmelzpunkt. Ausbeute: minimal.

Aus den salzsauren Mutterlaugen, die durch das erste Schütteln der Hauptmenge des Cyandiäthylacetylharnstoffs entstanden waren, hatte sich eine beträchtliche Menge von Kristallen abgeschieden. Diese wurden aus 50 %igem Alkohol umgelöst (Schmpt. 185°). Die aus der eingeengten alkoholischen Mutterlauge abgeschiedenen

Kristalle schmolzen in der Hauptsache bei 188°. Daher vereinigte ich die Kristalle vom Schmpt. 185° und 188° und kristallisierte sie noch einmal aus 50 %igem Alkohol um (Schmpt. 185°—186°). Aus den salzsauren Mutterlaugen, die durch das zweite Schütteln der Hauptmenge des Harnstoffderivates entstanden waren, hatten sich ebenfalls Kristalle abgeschieden. Auch diese löste ich aus 50 %igem Alkohol um (Schmpt. 185°—186°). In den salzsauren Mutterlaugen befand sich also die bei der Kondensation von Cyandiäthylessigester mit Natriumäthylat und Harnstoff als Nebenprodukt entstehende Iminodiäthylbarbitursäure, welche durch das lange Stehen mit verdünnter Salzsäure inzwischen in die bei 189° schmelzende Diäthylbarbitursäure übergegangen war (Diäthylbarbitursäure, Schmpt. 189°, Conrad und Zart, Ann. 340, 338).

Die Verarbeitung der salzsauren Mutterlaugen,

die vom Schütteln des unreinen Cyandiäthylacetylharnstoffs mit verdünnter Salzsäure von den früheren Versuchen herrührten, geschah folgendermaßen: Aus diesen Mutterlaugen hatten sich geringe Mengen eines in schönen Nadeln kristallisierenden Körpers abgeschieden. Die Nadeln wurden filtriert, zerrieben und in der Hoffnung, noch etwas Cyandiäthylacetylharnstoff zu bekommen, längere Zeit mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Hierauf filtrierte ich den Körper ab (Schmpt. in der Hauptsache bei 130°). Zwecks weiterer Reinigung löste ich den Körper in Ammoniak und versetzte die Lösung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure. Die abgeschiedenen Kristalle schmolzen bei 188°. Es war also nicht der Cyandiäthylacetylharnstoff. —

Die Flüssigkeit, die nach dem Abfiltrieren des oben erwähnten, in schönen Nadeln kristallisierenden Körpers nachblieb, neutralisierte ich mit Ammoniak und machte sie mit verdünnter Essigsäure schwach sauer und ließ sie stehen. Da hierbei keine Ausscheidung erfolgte, so engte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein: beim Erkalten schieden sich dann Kristalle aus, die bei 187° schmolzen; später gesellten sich dazu noch andere Kristalle, sodaß das Gemisch schon bei 122° zu schmelzen begann. Behufs weiterer Reinigung löste ich die ganze Portion in verdünntem Ammoniak und fällte sie mit verdünnter Salzsäure aus. Da die Kristalle auch dann noch keinen scharfen Schmelz-

punkt zeigten, so wurden sie nochmals aus Wasser umgelöst und zeigten dann den Schmelzpunkt 185°—186°. Die salzsauren Mutterlaugen enthielten demnach auch die vorhin erwähnte Diäthylbarbitursäure.

Vorliegende Arbeit begann ich am 26. Juli 1910 im I. Chemischen Institut der Universität Berlin und beendete dieselbe am 30. Juli 1913.

Zu ganz besonderem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. Leopold Spiegel verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung mit Rat und Tat unterstützte.

Zu Dank bin ich ebenfalls den Herren Referenten Geheimrat Prof. Dr. Emil Fischer und Prof. Dr. S. Gabriel verpflichtet.

Lebenslauf.

Als Sohn Baltischer Eltern evangelischer Konfession am 29. Mai 1886 in Moskau, wo mein Vater eine Apotheke besaß, geboren, besuchte ich daselbst das unter dem Protektorate des Deutschen Kaisers stehende St. Peter und Paul-Gymnasium, das ich im Mai 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Das Studium der Chemie begann ich mit praktischen Arbeiten in anorganischer Chemie im Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt, wo ich im Juli 1909 das chemische Verbandsexamen ablegte. Im Oktober 1909 übersiedelte ich an die Universität Berlin und setzte hierselbst mein chemisches Studium mit praktischen Arbeiten in organischer Chemie im I. Chemischen Institut der Universität Berlin fort. Außerdem hörte ich von Oktober 1909 ab bis zum Herbst 1914 an der Universität Berlin Vorlesungen in Chemie, Physik, Mathematik, Mineralogie, Geologie und Philosophie.

Durch das ganz besondere Entgegenkommen Seiner Exzellenz des Herrn Kultusministers D. Dr. von Trott zu Solz wurde es mir, einem Balten russischer Staatsangehörigkeit ermöglicht, meine Promotionsprüfung abzulegen, welche ich am 6. Juli 1916 bestand.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren:

In Darmstadt: Finger, Klemm, Kolb, Schenck, Staedel und Zeißig.

In Berlin: Branca, Diels, E. Fischer, Liebisch, Riehl, Rubens, Schur und Spiegel.

Allen diesen Herren bin ich zu stetem Dank verpflichtet.

Heinrich Szydlowsky.